KOLLOID-ZEITSCHRIFT

98. Band | Februar 1942 | Heft 2

Kolloidchemische Probleme der Zellwolle-Forschung.

Am 26. und 27. September fand in Kelheim a. d. Donau auf Anregung der Süddeutschen Zellwolle A. G eine Forschungstagung statt, bei der 12 Vorträge wissenschaftlichen und technischen Inhalts gehalten und ausführlich diskutiert wurden.

Da nicht nur der Inhalt dieser Vorträge und Diskussionen ganz in den Rahmen der reinen und angewandten Kolloidchemie fällt, sondern da auch die Tatsache, daß ein einzelnes (wenn auch großes) industrielles Unternehmen privatim eine ganze Forschungstagung anregt und durchführt, „neu und deutsch" ist (um mit Paracelsus zu reden), hält die Schriftleitung den ausführlichen Abdruck dieser Verhandlungen in mehrfacher Hinsicht für richtig. *Wo. Ostwald.*

Am Freitag, den 26. September 1941 begann die Arbeitstagung mit der Begrüßungsansprache von Herrn Dir. Karl Borst, Kelheim:

Meine Herren! Ich begrüße Sie herzlich als Teilnehmer unserer ersten Forschungstagung in Kelheim.

Es ist wohl schon etwas besonderes, wenn wir es jetzt, mitten im Kriege, gewagt haben, Sie alle hier in unser Werk in der bayerischen Ostmark zu bitten, und es freut uns sehr, daß Sie alle den mehr oder weniger weiten Weg nicht gescheut haben. Ich sehe das als ein Zeichen dafür an, daß Sie ganz genau so wie wir selbst von der außerordentlichen Wichtigkeit der Forschung gerade im Kriege überzeugt sind, fernerhin sehe ich aber darin auch eine gewisse Bestätigung und Anerkennung unserer Arbeit, die wir bisher auf diesem Gebiet hier in Kelheim geleistet haben.

Ich möchte deshalb wünschen, daß die Tagung einen recht schönen und besonders anregenden Verlauf nimmt, damit Sie alle die Überzeugung mit nach Hause nehmen, daß auch diese zwei Tage wirkliche Arbeitstage gewesen sind und daß wir alle wieder einen Schritt vorwärts gekommen sind unserem Ziele entgegen, die deutsche Kunstfasererzeugung immer weiter zu verbessern und immer vollendeter zu gestalten. Wir sehen es also nicht nur als unsere Pflicht an, täglich in immer gleichbleibendem Maße sowohl qualitativ als auch quantitativ unsere Produktionsaufgabe zu erfüllen, sondern wir sehen darüber hinaus unsere besondere Aufgabe darin, die Kunstfasererzeugung sowohl immer besser als auch immer wirtschaftlicher zu gestalten.

Ich danke Ihnen, daß Sie zu uns gekommen sind als Vertreter der Wissenschaft an Hochschule und Universität als auch als Vertreter der zweckbedingten Forschung in der Industrie und heiße Sie alle nochmals herzlich willkommen!

Im Anschluß daran ergreift Herr Dr. Löbering, Kelheim, das Wort, um vor den speziellen Vorträgen einiges über Sinn und Zweck der Forschungstagung zu erläutern.

Meine Herren! Gestatten Sie, daß ich einige Worte über den Zweck unserer Zusammenkunft und über das gewählte Thema spreche.

Als ich vor etwa 2 Monaten Herrn Dir. Borst den Vorschlag machte, eine Forschungstagung in Kelheim abzuhalten, bewogen mich dazu zwei Gründe. Die Tagung soll einen doppelten Zweck erfüllen. Zunächst zu dem einen:

Wenn wir in Fachzeitschriften Veröffentlichungen über unser Arbeitsgebiet lesen, so drängen sich oft viele Fragen auf, die schriftlich an den betreffenden Autor zu stellen eigentlich immer das Richtigste wäre. Im Trubel des Alltags wird so etwas jedoch meist vergessen. Aber auch bei den schönen Zusammenkünften der Kolloid-Gesellschaft, die zwar Gott sei Dank — oder vielmehr dank ihres Vaters, den wir heute in unserer Mitte zu sehen die ganz besondere Ehre haben — noch eine große Familie ist, schließlich aber bei den Tagungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und ganz besonders bei den Reichsarbeitstagungen des NSBDT ist es meist aus Zeitmangel nicht möglich, ein Problem nicht nur im Vortrag, sondern auch in der Diskussion wirklich gründlich zu erschöpfen.

Deshalb haben wir uns erlaubt, den heute hier versammelten kleinen Kreis von Männern zusammenzuscharen, wobei wohl alle von Ihnen schon seit Jahren in intensivster Weise das Gebiet der Zellulose bearbeiten. Ein jeder von uns hat sich nun eine ganz spezielle Meinung über diese Materie gebildet:

Der eine z. B. denkt ausschließlich makromolekular. Alle Eigenschaften im festen oder gelösten Zustande, alle außergewöhnlichen Erscheinungsformen, alle Abweichungen von den normalen Gesetzen werden durch das Vorhandensein und die Art des Makromoleküls zu erklären versucht. Über das starre Stäbchen, dessen Vorhandensein z. B. die Viskositätseigenschaften der Lösungen zugeschrieben wurden, über den biegsamen Haller'schen Molekülfaden, der seine Form auf Grund einer innermolekularen Statistik besitzt, über Aggregationen — entweder elektrostatischer Natur oder hervorgerufen durch Dispersionseffekte — führt der Weg zum kristallgittermäßig gewordenen Micell, welches in extremer Anschauung Gestalt und Größe auch im gelösten Zustand beibehält, also auch eine kinetische Einheit bei allen Reaktionsabläufen bildet. Die nächsthöhere Größenordnung des Bauprinzips führt zu den Fibrillen, zu den Netzen und Waben.

Jedesmal aber sollen die ausgezeichneten, die besonderen Eigenschaften durch das angenommene Bild erklärt werden: Mechanische Festigkeit des natürlich gewachsenen Haares oder der Faser; Lösungszustände, die abweichende diffusions-osmotische oder Fließgesetze besitzen; Lösungszustände, die infolge scheinbarer chemischer Ungleichgewichte inkonstant sind; schließlich ähnliche mechanische

Eigenschaften aus den Lösungen wieder ausgefällter künstlicher Produkte.

Alle diese aufgezählten Eigenschaften, anomalen Erscheinungen, scheinbaren Ungesetzmäßigkeiten sind aber hervorgerufen durch Vorgänge in der kolloiden Größenordnung. Ob nun die kolloide Dimension durch Zusammenballung kleiner Moleküle oder durch Größe und Form von Makromolekülen selbst gebildet wird, kann unter Umständen eine Frage zweiten Ranges sein. Es darf hier vielleicht erinnert werden, daß man auch aus Eisen oder anorganischem Glas feinste Fäden — von eventuell sogar textiler Brauchbarkeit — ziehen kann. Hier kann man also keineswegs das Makromolekül für die besonderen Eigenschaften verantwortlich machen. In Zusammenhang mit anomalen Fließeigenschaften sei auf das Vanadinpentoxyd und im Hinblick auf das Fadenziehvermögen auf die Baumwollgelbsole oder Glukoselösungen hingewiesen. Von ihnen werden wir wohl heute noch durch Herrn Erbring Näheres hören.

Nicht das Makromolekül, sondern der kolloide Zerteilungsgrad, oder — positiv ausgedrückt — der Baustein kolloider Größenordnung ist es, der die Gültigkeitsgrenzen der klassischen Gesetze von Chemie und Physik verschiebt, der aber auch die besonderen Eigenschaften hervorruft, welche in Natur- und Kunstprodukt für den praktischen Bedarf oft von Nutzen sind.

Ein Sonderfall hingegen ist es, wenn die Makromoleküle selbst die kolloide Größenordnung erreichen und wenn sie besonders befähigt sind, durch weitere Aggregationen in Kugel-, Fibrillen-, Netz- und Wabenstruktur das kolloide Bauelement der Materie zu verkörpern.

Daß bei der Zellulose Makromoleküle vorliegen, wird heute niemand mehr bestreiten. Genausowenig wird jemand ableugnen, daß es neben anderen am Anfang besonders Staudinger war, der alle die beobachteten besonderen Erscheinungsformen der Zellulosematerie dem Vorhandensein des Makromoleküls zuschrieb.

Es ist vielleicht berechtigt, bei dieser Gelegenheit auf einen ganz merkwürdigen, aber bezeichnenden Vorgang hinzuweisen, der mit der Bestimmung der Größe dieser Makromoleküle zusammenhängt. Vor Jahren stellte H. Staudinger sein Viskositätsgesetz auf und nahm eine ganz bestimmte sehr einfache Beziehung zwischen der Viskosität sehr verdünnter Lösungen und dem Molekulargewicht, der Länge bzw. dem „Polymerisationsgrad" der betreffenden gelösten Substanz — so auch der Zellulose an. Dieses Gesetz bzw. diese einfache Beziehung wurde von sehr vielen Fachgenossen als nicht zutreffend zurückgewiesen.

Obwohl nun heute bestimmt niemand mehr — ich glaube auch Staudinger selbst nicht mehr — an die Grundvoraussetzung für dieses Gesetz, das starre unbiegsame Stäbchen, glaubt, obwohl also bis heute noch niemand den Beweis erbracht hat, daß das Zellulosemolekül ein starres Stäbchen ist und obwohl eine solche Form normalerweise von vornherein für unmöglich gehalten wird, ist heute die Bestimmung des „Polymerisationsgrades" die wichtigste und am meisten angewandte Methode, um in der Technik und technischen Forschung Zellulosematerial zu charakterisieren. Dies ist ein typisches Beispiel dafür, daß eine Ansicht allein dadurch, daß sie immer wieder erneut vorgebracht wird, übernommen wird, ohne daß wirkliche Beweise für ihre Richtigkeit erbracht würden.

Die Ermittlung der spezifischen Viskosität sehr verdünnter Zelluloselösungen in Cuoxam hat gewiß seine Berechtigung. Sogar der Gebrauch des Wortes Polymerisationsgrad könnte unter Umständen vertreten werden, wenn man sich nur völlig darüber im klaren ist, was man wirklich — oder was man eigentlich nicht gemessen hat.

Nachdem nunmehr die Tatsache des Makromoleküls feststeht — die Beweise dafür dürfen unerwähnt bleiben — nachdem aber noch keineswegs exakte Angaben über deren Größe bzw. Länge gemacht werden können, hat sich heute schon das Interesse verlagert auf den übermolekularen Bau und damit noch mehr in das Gebiet der Kolloidchemie.

Wenn wir nun den Inhalt der einzelnen Vorträge unserer Tagung betrachten, so glaube ich, daß wohl in allen dieses übermolekulare Bauprinzip Anlaß und Anregung zu den Untersuchungen gegeben haben wird. Und so war es vielleicht nicht falsch, wenn wir als Thema unserer Tagung:

„Kolloidchemische
Probleme der Zellwolle-Forschung"

wählten. Die Kolloidchemie ist diejenige Wissenschaft, welche — besonders weil sie noch jung ist — in der Hauptsache Erscheinungen studieren soll. Sie hat den Vorteil, dies auf breitester Basis tun zu können; denn diese Erscheinungen können auf physikalischem und chemischem, auf mechanischem oder reaktionskinetischem Gebiete liegen. Deshalb glaube ich auch, daß — nun im ganz besonderen Hinblick auf das uns heute hauptsächlich interessierende Viskoseproblem — die Phänomenologie die ausschlaggebendste Rolle spielen sollte. Vielleicht könnten dann die verschiedenen Ansichten über molekulare und micellare Reaktionsweise — statt gegenseitig einander auszuschließen, nach wirklich eingehender Aussprache, sich doch in irgend einer Form ergänzen.

Sollten wir also im Verlauf der Tagung auch nur Ansätze für eine gemeinsame Betrachtungsweise entdecken, so wäre damit der eine Zweck erfüllt.

Welchen zweiten wir aber im Auge hatten, können Sie daran erkennen, daß genau die eine Hälfte der Teilnehmer aus Wissenschaftlern der Hochschule, die andere aber aus Kreisen der Industrie zusammengesetzt ist. Dafür könnten wohl auch die beiden Stichworte Grundlagen- und Zweckforschung gelten. Ich habe, als wir uns im Frühjahr mit unseren Berliner Freunden trafen —, womit die Angehörigen des Institutes von Prof. Heß gemeint sind — schon einmal versucht — nicht etwa über eine reinliche Scheidung, sondern vielmehr über das Gemeinsame dieser beiden Forschungsrichtungen zu sprechen. Einiges davon darf ich heute vielleicht wiederholen:

Die Erfolge einer Forschung sind oft schon verwurzelt in Ergebnissen, die erzielt werden, ohne daß man an eine direkte Auswertung nach bestimmten technischen Richtungen dachte. Die wissenschaftlich erkenntnismäßigen Fortschritte stellen daher gewissermaßen die Grundlage für eine industrielle Versuchsführung dar. Deshalb erfolgte die Unterteilung in eine Forschungsrichtung, welche nach den Gesetzen sucht, ohne Rücksicht auf irgendwelche Auswertbarkeit der gefundenen Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten, und eine Zweckforschung, welche ausschließlich einer bestimmten industriellen Weiterentwicklung dient.

Diese Unterteilung könnte aber durch die Art der gewählten Namen zu Mißverständnissen führen,

denn es sieht danach so aus, als ob nur die eine der beiden Forschungsrichtungen einen bestimmten Zweck hätte, die andere aber ausschließlich um ihrer selbst willen — also „aus reiner Freude am Forschen" — betrieben würde. Eine solche individualistische Triebfeder zur Arbeit würde aber im krassen Widerspruch zu unserer nationalsozialistischen Weltanschauung stehen.

In Wirklichkeit ist es auch ganz anders, denn Grundlagen- und Zweckforschung sind viel mehr miteinander verbunden, als es zunächst scheinen möchte. Es fehlt auch nicht an Versuchen, den Konnex zwischen der rein wissenschaftlich erkenntnismäßigen Forschung einerseits und der industriellen Versuchsführung andererseits so eng wie möglich zu gestalten. So sehr daher solche Bestreben, die besonders auch von amtlichen Stellen gemacht werden, zu begrüßen sind, um so mehr ist es notwednig, daß sie nicht nur vom grünen Tisch ausgehen, sondern durch die Praxis tatkräftig unterstützt werden. Ausschlaggebend für den wirklichen Fortschritt ist ja immer die Person und so wird auch eine wirklich echte Zusammenarbeit eine rein persönliche, ja kameradschaftliche sein müssen.

An die Erzeuger künstlicher Fasern werden in der Hauptsache zwei Forderungen gestellt:

I. Rohstoff-Frage.
II. Verbilligung.

Daneben ist eine Verbesserung besonders im Hinblick auf spezielle Verwendungsmöglichkeiten eine selbstverständliche Forschungsaufgabe. Ein Streben nach Verbesserung muß immer bestehen.

Dabei ist es völlig belanglos, ob diese beiden Forderungen autoritär vom Staate gestellt werden, oder ob sie sich als automatische Folgerungen aus der Konstellation unseres Wirtschaftslebens ergeben. Die zwei Forderungen Rohstoff, Verbilligung sind daher — neben der Verbesserung — unsere Forschungsaufgabe. Ihre Erfüllung ist unser Dienst am Volk, also unsere Pflicht. Sie ist in diesem Sinne Zweckforschung.

Nun hat Bosch einmal gesagt: „Um ein technisches Problem zu lösen, ist die beste Wissenschaft gerade gut genug." Wir wollen das so verstehen, daß man oft nicht durch schematische Reihenversuche allein zum Ziel kommt, sondern daß dann, wenn die Grundlagen —, und zwar die wissenschaftlichen Grundlagen, fehlen, diese Grundlagen auch zum technischen Zweck erforscht werden müssen. Und dann ist die Grundlagenforschung eben auch Zweckforschung, dann ist sie auch Dienst am Volke und auch unsere Pflicht. In diesem Sinne sind die beiden Forschungsrichtungen keine Parallelen, die niemals zusammenlaufen, sondern sie sind eine unbedingt notwendige Ergänzung zueinander. Nur einer solchen eng verbundenen, ehrlichen kameradschaftlichen Gemeinschaftsarbeit kann ein Erfolg beschieden sein. In einer solchen Gemeinschaft forschender Menschen arbeitet der einzelne nicht, weil es ihm gerade Spaß macht, das oder jenes Problem zu lösen, welches ihn augenblicklich vielleicht am meisten interessiert. Nein, in einer solchen Gemeinschaft ist die Arbeit des Einzelnen immer ein Teil des Ganzen, sie ist allein vielleicht mehr oder weniger wichtig, im Rahmen des Ganzen aber unbedingt notwendig. Und so ist auch der Erfolg niemals der Erfolg des Einzelnen, sondern immer nur der Erfolg der Gemeinschaft.

Der Dienst am Volk als Pflicht des Einzelnen und die Gemeinschaft in dieser Pflicht sind die nationalsozialistischen Grundsätze, nach denen wir unsere Forschung in Kelheim aufgebaut haben und betreiben wollen.

In einem solchen Sinn ist eine Unterscheidung zwischen Grundlagen- und Zweckforschung gar nicht mehr wichtig. Und so wird es mit der Zeit immer mehr zutage treten, wie eng Hochschule und Industrie eigentlich zusammengehören.

Dieses Zusammengehören, unser gemeinsames Ziel, unsere gemeinsame Pflicht, also die Kameradschaft bei unserer Arbeit soll uns ganz besonders in diesen beiden Tagen beseelen.

Wir beginnen nunmehr mit dem ersten Vortrag.

Aus der Forschungsabteilung Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern?

Von W. Wergin (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 8. Oktober 1941)

Die Anwendungsmöglichkeit des Lichtmikroskopes zur Erforschung der Faserstruktur ist begrenzt. Bekanntlich werden Strukturen noch reell abgebildet, wenn der Abstand ihrer Begrenzungslinien nicht kleiner ist als die Hälfte der Lichtwellenlänge. Bei der Verwendung von sichtbarem Licht, etwa aus dem mittleren, grünen Bereich des sichtbaren Spektrums, werden also Struktureinheiten von etwa 2000 Å, bei Verwendung von ultraviolettem Licht mit der kürzeren Wellenlänge von 2750 Å werden Strukturen von etwa 1000 Å abgebildet. Da die UV-Lichtmikroskopie bereits zur Aufklärung der Fibrillenstruktur eingesetzt wurde, ist die Grenze des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes erreicht und auf diesem Wege ein weiteres Vordringen in Richtung auf kleinere Struktureinheiten nicht möglich. Die Wichtigkeit aber der Aufklärung der Feinstruktur der Faserzellwände ließ die Bemühungen nicht ruhen, andere Hilfsmittel unter Benutzung kürzerer Wellenlängen einzusetzen. Es gelang, die sehr kurzen Wellen der Elektronenstrahlen, deren Längen etwa 100000mal kleiner sind als die des Lichtes, durch Auffindung geeigneter Linsen zu beeinflussen, wodurch der Bau eines Elektronenmikroskopes ermöglicht wurde, das über-licht-

mikroskopische Vergrößerungen und Abbildungen von bedeutend kleineren Partikeln oder Struktureinheiten als bisher herzustellen gestattet.

Die ersten Untersuchungen von Zellulosefasern mit Hilfe des Elektronenmikroskopes haben gezeigt, daß nur sehr dünne Präparate geeignet sind, denn dicke Schichten dieser verhältnismäßig labilen organischen Objekte werden durch die Absorption der Elektronen zu stark erhitzt. Es treten dann Blasenbildungen und schließlich Verbrennungen auf. Welche Fehlschlüsse derartige Artefakte veranlassen können, sehen wir an einer Arbeit von H. Ruska[1]), der Mikrotomschnitte von Bastfasern und Zellwolle untersuchte, deren Abbildungen ein grobes Hohlraumsystem im Inneren zeigen, das nicht mit den lichtoptischen Befunden in Einklang zu bringen ist. Wie H. Mahl[2]) zeigen konnte, sind aber diese Bilder auf Elektronenschäden zurückzuführen. D. Beischer[3]) hat eine erste Andeutung von fädigen Gebilden von 50—100 Å Breite an dem Saum eines Keilschnittes durch eine alkalisch aufgeschlossene Faser beobachtet. Die erste Forderung, die an elektronenmikroskopische Untersuchungen gestellt werden muß, ist die, daß der Anschluß an die lichtmikroskopischen Befunde hergestellt wird. Wenn durch die Elektronenmikroskopie die letztmöglichen Aussagen des Lichtmikroskopes bestätigt werden, ist einmal die Richtigkeit dieser Beobachtungen sichergestellt, zum anderen nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß das Elektronenmikroskop bei dem Vordringen in bisher unerforschte Strukturgebiete reelle Abbildungen liefern wird.

Erst die Herstellung und Untersuchung dünner Präparate hat in den Arbeiten von K. Heß, H. Kiessig und J. Gundermann[4]), von H. Mahl[5], [6]) sowie E. Kuhn[7]) zu wertvollen und aufschlußreichen Ergebnissen geführt. Die Präparatherstellung ist auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt. Da die intakten Fasern zu dick sind, und auch Mikrotomschnitte nicht genügend dünn hergestellt werden können, untersuchten Heß, Kiessig, Gundermann und auch Mahl die bei der Mahlung in der Schwingmühle entstehenden Bruchstücke von Fasern. E. Kuhn hat auf Anregung von Herrn Professor Heß in Anlehnung an die bei der UV-Lichtmikroskopie erfolgreiche Methode die natürlichen und künstlichen Fasern in Kuoxam leicht gequollen und breitgequetscht. Es wurden durch Verfolgung der verschiedenen Vermahlungsstadien die lichtmikroskopisch erkannten Strukturen gefunden und bestätigt. Darüber hinaus zeigten die elektronenoptischen Bilder eine weitergehende Aufteilung in kleinere Struktureinheiten.

Lichtmikroskopische Ergebnisse.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen hatten durch UV-Lichtanwendung einen Aufbau der Zellwände aus Fibrillen von etwa 2000 Å erkennen lassen (Fig. 1). Fig. 2

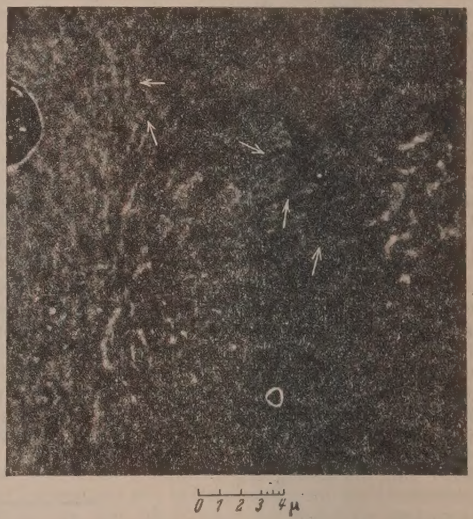


Fig. 1. Aufnahme einer gequollenen Sekundärwand des Baumwollhaares im ultravioletten Licht. (Aufnahme Wergin).

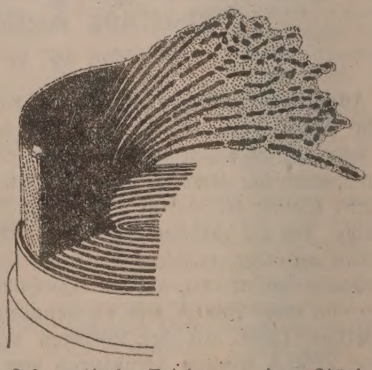


Fig. 2. Schematische Zeichnung eines Stückes einer Zelluloselamelle aus der Sekundärwand eines Baumwollhaares (Zeichnung Wergin).

[1]) H. Ruska, Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).
[2]) H. Mahl, Kolloid-Z. **96**, 7 (1941).
[3]) D. Beischer, Elektrochemie **46**, 555 (1940).
[4]) K. Heß, H. Kiessig und J. Gundermann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 64 (1941).
[5]) H. Mahl, Z. angew. Photographie **11**, 58.
[6]) H. Mahl, Jentgen's Kunstseide und Zellwolle **23**, 77 (1941).
[7]) E. Kuhn, Melliands Textilber. **22**, 249 (1941).

zeigt schematisch den typischen Aufbau eines Baumwollhaares, wie er sich nach lichtmikroskopischen Befunden darstellt. Neben der dünnen Kutikula und Primärwand ist eine dicke Sekundärwand vorhanden, die nicht homogen aufgebaut ist, sondern aus Lamellen besteht. Diese sind durch die täglichen Wachstumsrhythmen entstanden. Die Lamellen lassen sich durch Quellung leicht in Fibrillen von 2000 Å Dicke zerlegen, und zwar geschieht das Auseinanderweichen der fadenförmigen Fibrillen in so regelmäßiger Weise, daß an dem Vorliegen von vorgebildeten Strukturen nicht zu zweifeln ist. Bei sehr weitgehender Quellung dicht an der Grenze des Inlösunggehens ist eine Querunterteilung der Fibrillen beobachtet worden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Die Elektronenmikroskopie hat nun die Fibrillenstruktur in überzeugender Weise bestätigt. Fig. 3 ist eine elektronenoptische Aufnahme aus der Veröffentlichung von Heß, Kiessig und Gundermann. Es handelt sich um ein Zellwandstück von einem schwinggemahlenen Zellstoff, das eine Fibrille zeigt, die genau den gleichen Durchmesser besitzt wie die lichtoptisch erkannten Fibrillen. Obgleich die Zerlegung auf völlig anderem Wege — hier durch mechanische Beanspruchung, dort durch Quellung — geschah, ist die Aufteilung der Wand in die gleichen Struktureinheiten erfolgt. Damit ist erstens der Anschluß an die lichtmikroskopischen Befunde hergestellt, zweitens sichergestellt worden, daß die Fibrillen als native Strukturen in der Wand vorgebildet und nicht erst durch die gewaltsamen Eingriffe entstanden sind.

Das Bild zeigt aber darüber hinaus eine weitere Unterteilung der Fibrillen, und zwar in parallele, langgestreckte Fäden. Ihr Durchmesser beträgt in der Regel 300 bis 500 Å bei Abweichungen von 100 bis 750 Å. Dieselben Fäden gleicher Größenordnung finden H. Mahl an schwinggemahlenen Papierfasern und E. Kuhn an in Kuoxam gequollenen Fasern. Ein flächenförmiges, homogenes Gebilde kann als ein Reststück einer umhüllenden Haut gedeutet werden. Der Zustand auf Fig. 3 mit den gestreckten parallelen Strängen ist nur ein Übergangsstadium bei der mechanischen Einwirkung. Ein Endstadium stellt Fig. 4 dar. Die Einzelfäden werden bei der Vermahlung weitgehend aus dem Fibrillenverband gelöst. Sie verlieren ihre starre, gestreckte Form und werden unregelmäßig gekrümmt. Es ist durch den Mahlvorgang aber nicht nur ein Lösen der Fäden aus einem kompakten Verband erfolgt, sondern wir sehen auf der Vergrößerung der Fig. 4 auch eine Veränderung, die im Inneren der kleinen Fäden vor sich gegangen sein muß. Bei den gekrümmten Einzelfäden nehmen wir eine gewisse Periodizität wahr, es wechseln kompakte dunkle Stellen gleicher Breite und Länge (etwa 400 bis 500 Å) mit durchsichtigeren Stellen ab.

Wir haben also bisher Strukturen gesehen, von etwa 2000 bis 4000 Å, die mit den im Lichtmikroskop erkannten Fibrillen übereinstimmen. Es hat sich elektronenoptisch weiter ergeben, daß die bisher Fibrillen genannten Einheiten sich weiter unterteilen lassen in dünne Fäden von 100 bis 750 Å Dicke. Wir wollen daher jetzt statt Fibrillen den Namen Fibrillenbündel setzen, die aus 100 bis 750 Å dicken, parallel gelagerten Grundfibrillen aufgebaut sind.

Von dem gleichen Mahlprodukt aus Zellstoff, von dem die eben gezeigten Aufnahmen stammen, sind weitere Bilder durch freundliche Unterstützung des AEG-Forschungsinstitutes mit dem elektrostatischen Übermikroskop der AEG. angefertigt worden. Das Gebilde auf Fig. 5 scheint auf den ersten Blick nicht mit den bisherigen Bildern übereinzustimmen. Aber schon die Breite von rund 4000 Å gibt die erste Andeutung, daß hier ein Fibrillenbündel vorliegt. Von einer Längsaufteilung in die Grundfibrillen ist nichts zu bemerken. Ganz offenbar liegt hier ein etwas gefalteter, aber geschlossener Schlauch vor, der stellenweise mit einer kompakteren Materie angefüllt zu sein scheint. Woraus besteht diese? Wir erinnern uns, daß bei dem Mahlvorgang die Grundfibrillen nicht als kompakte, gestreckte Gebilde erhalten bleiben, sondern bis zu wurmförmigen, perlschnurartigen Gebilden deformiert werden können. Eine derartig weitgehend deformierte Grundfibrillenmasse kann auch der Inhalt dieses Schlauches sein. Es ist hier keine Aufsplitterung in Grundfibrillen erfolgt, weil das umhüllende Medium intakt geblieben ist, das anscheinend genügend Plastizität besitzt, um nicht zerschlagen zu werden. Auf der Fig. 3 mit den gestreckten Grundfibrillen ist die Haut wahrscheinlich von scharfkantigen Splittern der Porzellankugeln der Schwingmühle zerschnitten worden und hat der Isolierung der Grundfibrillen kein Hindernis geboten.

An Hand der nächsten Fig. 6 soll versucht werden, die Richtigkeit der Deutung des vorigen Bildes zu beweisen. Es ist ohne weiteres zu erkennen, daß in dem oberen Teil der Fig. 6 das gleiche Gebilde, das Fibrillenbündel genannt wurde, vorliegt. Die Konturen der umhüllenden

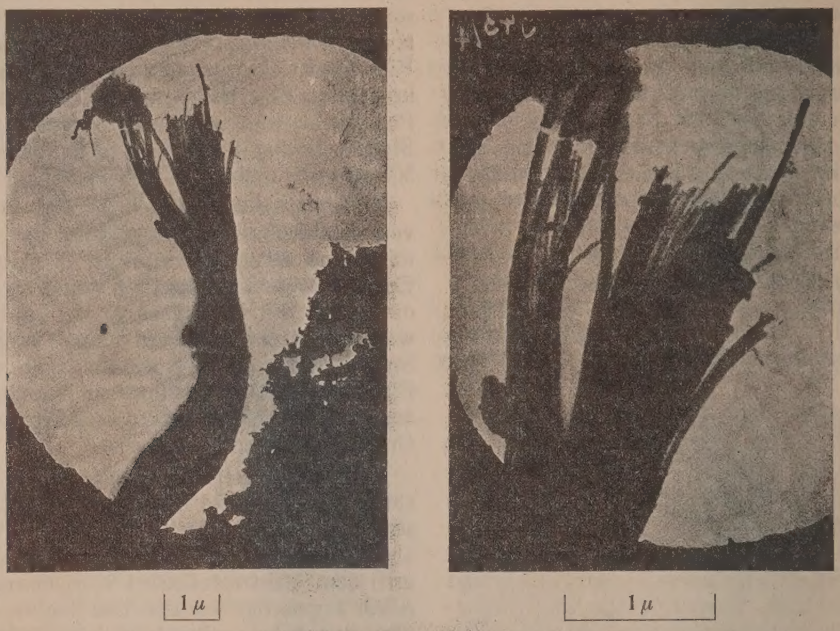


Fig. 3. Elektronenoptische Aufnahme eines schwinggemahlenen Zellstoffes. Zerfall der Fibrillenbündel in Grundfibrillen (Aufnahme Gundermann).

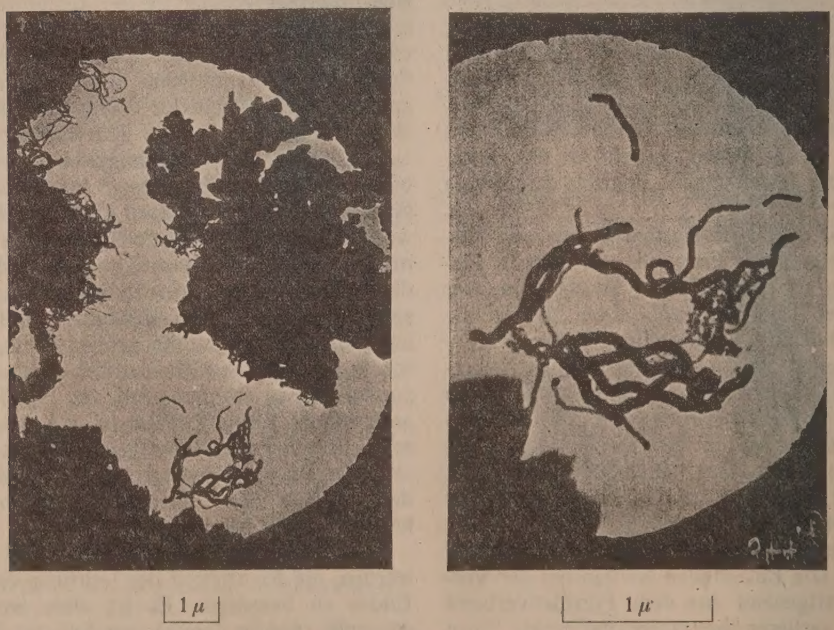
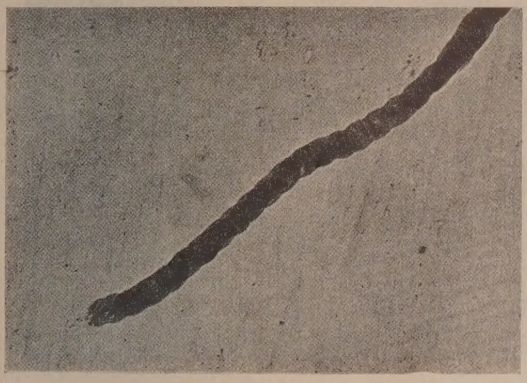
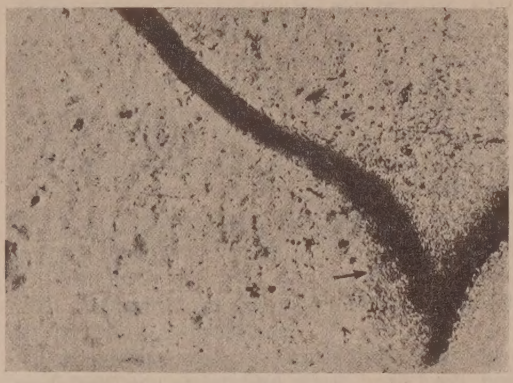


Fig. 4. Elektronenoptische Aufnahme eines schwinggemahlenen Zellstoffes. Kräuselung der Grundfibrillen (Aufnahme Gundermann).



1μ

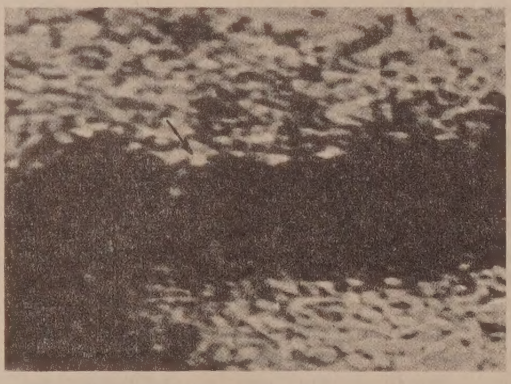
Fig. 5. Elektronenoptische Aufnahme eines schwinggemahlenen Zellstoffes. Ein isoliertes Fibrillenbündel (Aufnahme Gölz, elektrostatisches Übermikroskop der AEG.).



1μ

Fig. 6. Elektronenoptische Aufnahme eines schwinggemahlenen Zellstoffes. Auflösung eines Fibrillenbündels (Aufnahme Gölz).

Haut, die bei dem vorangegangenen Bilde scharf hervortraten, werden in dem Mittelstück des Fibrillenbündels verschwommen und verlieren sich schließlich ganz. Die Haut scheint gequollen und stellenweise aufgelöst zu sein. Aus Fig. 5 ist gefolgert worden, daß die unverletzte Haut den Zerfall in Grundfibrillen verhindert hat. Wenn sie nun aufgelöst ist, müßte der Zerfall erfolgen können. Tatsächlich ist auf dem unteren Abschnitt (mit Pfeil bezeichnet) unschwer ein Ablösen von fadenförmigen Längsstrukturen, also Grundfibrillen, zu beobachten. Die Ursache dafür, daß in diesem Präparat die umhüllende Haut so plastisch und zum Teil gelöst ist, ist darin gegeben, daß aus technischen Gründen das Mahlgut in Wasser aufgeschwemmt wurde und das Objekt so lange in einem Wassertropfen auf dem Objektträger lag, bis das Wasser verdunstete. Im Gegensatz dazu waren die ersten Figuren von Präparaten gewonnen worden, die nicht mit Wasser in Berührung gekommen waren. Auf dem Bilde bestehen gewisse periodische Querunterteilungen von etwa 2500 Å Länge. Sie stimmen in erfreulicher Weise mit den von mir gefundenen Querunterteilungen bei stark in Kuoxam gequollenen Fibrillenbündeln im UV-Licht überein (Fig. 1). Bei den nicht mit Wasser in Berührung gekommenen Objekten sind derartige Querunterteilungen nicht beobachtet worden. Es liegt also die Vermutung nahe, daß das Fibrillenbündel durch Wasser in etwa 2500 Å lange Einheiten durch eine Längsquellung unterteilt wurde, d. h. daß an diesen Stellen quer zur Längsachse eine durch Wasser quellbare Substanz lagert, eine Folgerung, die ich ähnlich auf Grund



0,1μ

Fig. 7. Elektronenoptische Aufnahme eines schwinggemahlenen Zellstoffes. Nachvergrößertes Teilstück aus Fig. 6.

der Aufnahmen im UV-Licht gezogen habe[8]). Weitere Einzelheiten über die durch das Wasser aufgequollene Zone sind auf der nächsten Fig. 7, einer Nachvergrößerung, zu ersehen. Offenbar ist durch das Wasser auch eine Längsteilung in fadenförmige Gebilde eingetreten, die auf der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle deutlich sichtbar in Erscheinung tritt. Die Breite dieser sehr gleichmäßigen Fäden beträgt 150 Å, die wir als Grundfibrillen bezeichnen müssen. Die bei der Betrachtung dieser Figur auffallende Regelmäßigkeit in der Dicke der in Frage stehenden Längseinheiten legt die Vermutung nahe, daß durch das Wasser eine vollständige Aufteilung in

[8]) W. Wergin, Protoplasma **32**, 116 (1939).

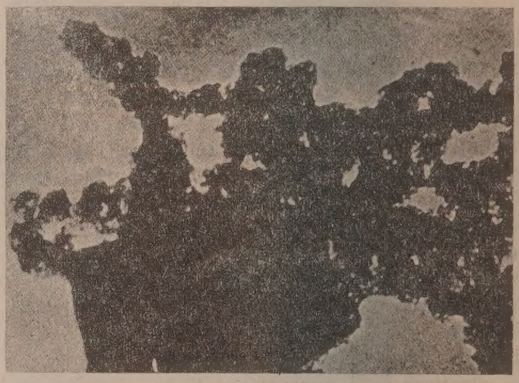
die Grundfibrillen erfolgt ist. Durch den Mahlprozeß allein ohne Mithilfe des Wassers war eine Zerlegung der Fibrillenbündel in unregelmäßig breite Gebilde von 100 bis 750 Å erfolgt. Vermutlich war die Aufteilung bei den dicken Strängen bis zu 750 Å nicht vollständig erfolgt. Wir wollen daher als Durchmesser der wahren Grundfibrillen etwa 150 Å einsetzen.

Über die Länge der Grundfibrillen in natürlichem Zustand kann nichts ausgesagt werden. Durch den Mahlprozeß sind die Grundfibrillen sicherlich in der Länge unterteilt worden. Auf Fig. 7 scheinen die Grundfibrillen, dort wo sie noch nicht weitgehend aus dem Verband gelöst sind, die Länge dieser Abschnitte von 2500 Å zu besitzen. Aber an den aufgelockerten Stellen ist noch eine weitere Längsunterteilung in Stückchen von etwa 400 Å deutlich sichtbar. Nun ist sehr bemerkenswert, daß nach der Auflösung des gleichen Materials aus den viskosimetrischen Daten sich eine Kettenlänge von ebenfalls 400 Å errechnen läßt. Als letzte noch mögliche Aussage ergibt die Aufnahme den Verlust der Parallelorientierung der Grundfibrillen bei der Auflösung. In einiger Entfernung von dem Fibrillenbündel liegen die Grundfibrillen regellos.

Die bisher gezeigten Bilder sind von Zellstoff, also von chemisch behandelten Holzfasern, gewonnen worden. Es ist wichtig zu prüfen, ob die gefundenen Strukturen sich auch in chemisch unbehandeltem Material finden lassen. Eine derartige Prüfung ist an Ramiefasern von Herrn Dr. J. Gundermann im physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, vorgenommen worden, und die nächsten, von ihm aufgenommenen Abbildungen gewähren einen klaren Einblick in die dort herrschenden Verhältnisse. Die Ramiefasern sind ebenfalls durch trockene Behandlung in der Schwingmühle zerkleinert worden und nicht mit Wasser in Berührung gekommen. Zuerst ist in Fig. 8 ein gewundener Faden zu beobachten, der trotz seiner geringen Breite von etwa 1000 Å in die Reihe der Fibrillenbündel eingereiht werden soll, solange nicht zukünftige Untersuchungen ein anderes Maß für Fibrillenbündel bei Ramie festlegen und diesen Faden als Grundfibrille bezeichnen werden. Seine Begrenzungslinie ist nicht glatt, sondern weist Einbuchtungen und Risse auf. Auch hier ergibt sich wieder das Bild einer Hülle, die den ganzen Faden umgibt, an einigen Stellen aber infolge des Mahlvorganges geplatzt und abgeblättert ist. Über das Innere kann aus diesem Bilde nichts ausgesagt werden. Aber auf der nächsten Fig. 9 ist das Fibrillenbündel so weit

0,1 μ

Fig. 8. Elektronenoptische Aufnahme einer schwinggemahlenen Ramiefaser. Fibrillenbündel (Aufnahme Gundermann).



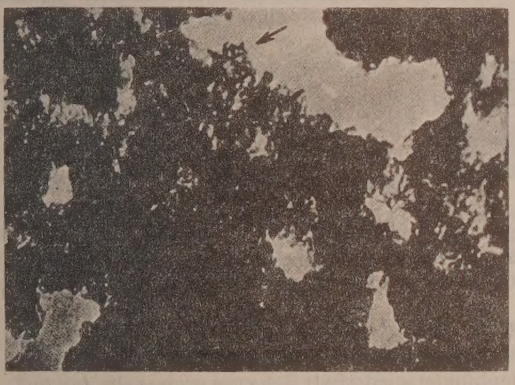
0,1 μ

Fig. 9. Elektronenoptische Aufnahme einer schwinggemahlenen Ramiefaser. Auflösung des Fibrillenbündels in Grundfibrillen (Aufnahme Gundermann).

aufgelockert, daß nun auch die früher undurchsichtige, dichte Packung des Inneren sich in Form eines Knäuelwerks von kleinen Fäden zu erkennen gibt. Die Fig. 10 und 11 gewähren darüber hinaus ein klares Bild von der Unterteilung der Fibrillenbündel bei Ramie. An einer besonders günstig gelagerten Stelle (mit Pfeil bezeichnet) scheint ein Endstück eines Fibrillenbündels so weit auseinander geschlagen zu sein, daß die Gestalt der Grundfibrillen erkannt werden kann. Die Grundfibrillen liegen etwas wirr, aber doch mit schwacher paralleler Ausrichtung. Die Lage ist natürlich durch den Mahlvorgang geändert worden. In der Faser wird eine gute parallele Orientierung vorhanden sein. Auch hier kann die Länge nicht er-

0,1 μ

Fig. 10. Elektronenoptische Aufnahme einer schwinggemahlenen Ramiefaser. Isolierung der Grundfibrillen (Aufnahme Gundermann).



0,1 μ

Fig. 11. Elektronenoptische Aufnahme einer schwinggemahlenen Ramiefaser. Isolierung der Grundfibrillen (Aufnahme Gundermann).

mittelt werden, aber eine perlschnurartige Unterteilung ist ebenfalls vorhanden.

Auffallend ist, daß die Grundfibrillen irgendwie zusammengehalten zu werden scheinen. Nirgendwo ragt ein Grundfibrillenende über eine wahrnehmbare Begrenzungslinie hinaus. Es hat durchaus den Anschein, als ob die Grundfibrillen in einem Medium eingebettet oder auf einer geplatzten Haut ausgebreitet liegen. Es muß angenommen werden, daß es sich um die Haut der Fibrillenbündel handelt, die in so klarer Weise auf Fig. 5 bei dem Zellstoff hervortrat. Überraschend ist nun die Dicke dieser Grundfibrillen, die eindeutig zu 80 bis 100 Å gemessen werden kann. Damit ist die Elektronenoptik in die Bereiche der von Naegeli postulierten Micellen eingedrungen. Bekanntlich hat Naegeli für die Micellen keine Größe angegeben. Auch die später aus den Röntgendiagrammen gefolgerten Werte von etwa 30 bis 60 Å sind umstritten. Es steht also nichts im Wege, in diesen sich hier zu erkennen gebenden Grundfibrillen der Ramie von etwa 80 bis 100 Å und in denen des Holzes von etwa 150 Å die Struktureinheiten zu sehen, die Naegeli zu der Aufstellung der Micellen und die Röntgenoptik zu der Erkenntnis geordneter kristalliner Bereiche geführt haben.

Folgerungen aus den elektronenmikroskopischen Befunden.

Welche Aussagen gestattet also die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefaser? Sie läßt uns als kleinste Bauelemente die Grundfibrillen, die wir vielleicht auch als Micellfäden bezeichnen können, erkennen. Es sind langgestreckte Fäden von paralleler Packung in der nativen Faser, die zu mehreren zusammengefaßt die nächste individuelle Baueinheit, das Fibrillenbündel, ergeben. Das Fibrillenbündel selbst ist von einer flächenförmig ausgebildeten Substanz umhüllt, die das Fibrillenbündel zu einer abgegrenzten, individuellen Baueinheit werden läßt. Die Fig. 5 ist wegen der von einer Haut gebildeten glatten Oberfläche der beste Beweis für das Vorliegen von individuellen Fibrillenbündeln und erlaubt eine Ablehnung des von Frey-Wyssling aufgestellten Aufbauschemas einer pflanzlichen Zellwand. Während in dem von mir früher aufgestellten Schema in Fig. 2 bereits die Fibrillenbündel als selbständige, natürlich vorgebildete Strukturelemente dargestellt waren, sieht im Gegensatz dazu Frey-Wyssling[9]) diese als künstliche Zerfallsprodukte eines kohärenten submikroskpischen Micellargerüstes an. Frey-Wyssling hat aus der Tatsache, daß nach vorsichtigem Herauslösen von Lignin oder Pektin ein zusammenhängendes Gerüst übrig bleibt, geschlossen, daß die Zellulosebausteine eine zusammenhängende anastomosierende Struktur bilden, in deren keilförmigen Zwischenräumen die inkrustierenden Substanzen ebenfalls anastomisierend liegen. Dagegen ist folgendes einzuwenden: Solange nicht der Beweis erbracht ist, daß alle zellulosefremden Bestandteile aus einer Wand entfernt sind und trotzdem ein zusammenhängendes Gerüst resultiert, ist die Annahme nicht zwingend, daß die Zellulosebausteine von sich aus zusammenhalten. Nach Frey-Wyssling[10]) ist das Zellulosegerüst

[9]) A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie (Berlin 1938).

[10]) A. Frey-Wyssling, Naturwiss. **28**, 385 (1940).

aufgebaut aus langen Zellulosemolekülen, deren Länge aus der Viskosität errechnet wurde und die stellenweise zu kristallinen, röntgenographisch erkennbaren Bereichen zusammentreten. Die Moleküle sind so lang, daß sie sich durch mehrere kristalline Bereiche oder Micellen hindurchziehen und dazwischen interkristalline Fehl- oder Lockerstellen bilden, wie es schematisch die Fig. 12 zu

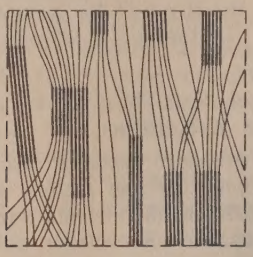


Fig. 12. Schema für die Anordnung geordneter Gitterbereiche in der Zellwand (Zeichnung Frey-Wyssling).

erkennen gibt. Wichtig ist in dem Schema von Frey-Wyssling, daß gekrümmte Molekülfäden in benachbarte Micellreihen hinübergehen und so den seitlichen Zusammenhalt besorgen. Die Faser besitzt nach Frey-Wyssling eine durchgehende Kettengitterstruktur, die durch zahlreiche Fehl- und Lockerstellen gestört ist. Er vertritt die Ansicht, daß die Fibrillen keine nach Länge und Oberfläche definierten Bausteine sind, sondern lediglich Bruchstücke eines kohärenten submikroskopischen Micellargerüstes. Bei der Entstehung dieser Bruchstücke müssen daher zahlreiche Hauptvalenzketten, die den seitlichen Zusammenhalt ausüben, gesprengt werden[11]). Wie das räumlich geschehen soll, veranschaulicht Fig. 13. Es ist nicht verständlich, wie bei einem solchen netzartigen Micellargerüst derartig gleichmäßige Fäden entstehen können, wie sie die übermikroskopischen Bilder zum mindesten von den Fibrillenbündeln in überzeugender Weise zeigen. Es sei daher das Schema eines zusammenhängenden

------ theoretisch mögliche Aufspaltungsstellen
oooo oxydativ angreifbare Hauptvalenzbrücken in den Zellulosemakromolekülen
Stellen ungestörter Gitterordnung

Fig. 13. Schema eines Ausschnittes aus der makromolekularen Faserwand. Die zeichnerischen Möglichkeiten gestatten es nicht, die richtigen Verhältnisse der Länge der Makromoleküle zu ihrer Breite darzustellen. Das Schema würde erst dann den reellen Maßverhältnissen entsprechen, wenn bei gleicher Länge der Figur ihre Breite auf $^1/_{10}$ zusammengedrängt gedacht wird (Zeichnung Schramek).

Micellargerüstes nach Frey-Wyssling wenigstens für den Bereich der Fibrillenbündel entschieden abgelehnt. Ob es innerhalb eines Fibrillenbündels zu Recht besteht, d. h. ob dort die Grundfibrillen nicht vorgebildet sind, sondern fädige Zerfallsstücke darstellen, erscheint mir ebenfalls sehr zweifelhaft. Meines Erachtens sprechen die bisherigen Aufnahmen ebenfalls mehr für die Individualität der Grundfibrillen. Auch die beobachteten Quellungserscheinungen durch das Wasser legen die Vermutung nahe, daß dünne hydrophile Grenzschichten vorhanden sind, die auch die Grundfibrillen umhüllend begrenzen. Das Innere der Grundfibrillen muß aus dick gepackten Zellulosemolekülen bestehen, denn es müssen darin die durch die Röntgenographie festgestellten kristallinen Bereiche liegen.

Die Elektronenmikroskopie hat uns also als Aufbauprinzip der Zellulosefaser ein Schachtelsystem deutlicher als bisher erkennen lassen. Grundfibrillen sind durch eine umhüllende Substanz zu der nächst größeren Baueinheit, dem Fibrillenbündel, zusammengefaßt. In dem Fibrillenbündel wiederholt sich cum grano salis das Aufbauschema der Zellwand. In dem Raum, der von der Mittellamelle und Primärwand umgrenzt wird, sind die Fibrillenbündel eingeschachtelt, und die Fibrillenbündel selbst bestehen wiederum aus einer umhüllenden Haut mit einer Packung von Grundfibrillen. Das Schachtelsystem geht aber noch weiter. Die Zelle ist eingeschachtelt in das Gewebe der Pflanze, und das Gewebe ist von einer Rindenschicht umhäutet.

Die Richtigkeit und Allgemeingültigkeit der Deutungen, die den bisher vorliegenden, elektronenoptischen Aufnahmen soeben gegeben wurden, bedürfen natürlich einer gründlichen Untermauerung durch weitere Untersuchungen, womit wir beschäftigt sind. Wir sind durch die Anwendung des Elektronenmikroskopes als Hilfsmittel zur Erforschung der Zellulosefaser einen Schritt weiter gekommen, doch bleiben noch eine Reihe offener Fragen. So konnte die Elektronenmikroskopie keine Auskunft geben über die Länge der

[11]) W. Schramek, Papierfabrikant **36**, 226 (1938).

Grundfibrillen in natürlichem Zustand, über die räumliche Verteilung der inkrustierenden Substanzen und über die zweifellos vorhandenen, sublichtmikroskopischen Spalträume. Ferner ist die chemische Natur der flächenmäßig angeordneten, hautartig wirkenden Zwischenmedien nicht aufgeklärt. Aus diesem Grunde erscheint die Aufstellung eines vollständigen Aufbauschemas der Faserwand noch verfrüht.

Die Chemiker haben z. T. die Vorstellung scharf abgelehnt, daß zellulosefremde Oberflächenschichten am Aufbau und den physikalischen Eigenschaften der Zellwand beteiligt sind. Dem Botaniker ist diese Erscheinung nichts Ungewöhnliches. Er erkennt immer mehr die Bedeutung der Grenzschichten, an denen sich wichtige Oberflächenreaktionen vollziehen. Wenn wir die Ontogenese einer pflanzlichen Zellwand verfolgen und dabei auch an ihre physiologischen Funktionen denken, wird uns verständlich, daß hier ein komplexes Gebilde aus einer Mehrzahl von chemischen Substanzen vorliegen muß. Die erste Anlage einer Zellwand, der Phragmoplast, entsteht nach der Kernteilung, und zwar nach neuesten Untersuchungen aus der Spindelfigur, die sich zwischen den Chromosomen ausgebildet hat. Woraus diese Fäden bestehen, wissen wir nicht, aber es sind Anzeichen vorhanden, daß Lipoide daran beteiligt sind. Mit Hilfe des Protoplasmas, das ja immer in inniger Berührung mit der Wand ist und sie anscheinend auch durchdringt, wird weiteres Wandmaterial auf noch unbekannte Weise gebildet und in die Wand eingelagert. Berücksichtigt man die chemische Zusammensetzung des Protoplasmas, so ist bei der Anwesenheit von Eiweiß, Lipoiden und Phosphatiden die Bildung von Oberflächenfilmen leicht verständlich. In welch inniger Verbindung das Protoplasma mit der wachsenden Zellwand steht, wird bei dem Versuch deutlich, das Protoplasma in der Plasmolyse von der Wand abzulösen. Es sind große Kräfte zur Ablösung nötig und fast immer bleiben Fäden in der Wand fest verankert. Es liegt daher durchaus nahe anzunehmen, daß auch von den protoplasmatischen Substanzen Material in die Wand in Form von Oberflächenfilmen eingebaut werden kann. Die Wand hat während einer langen Zeit ihres Bestehens auch eine Reihe lebenswichtiger Funktionen zu erfüllen. Neben der Aufgabe, die Zelle abzugrenzen und zu umhüllen, muß sie den Wasserhaushalt regulieren helfen und muß gelöste Stoffe und auch Baustoffe hindurchtransportieren. Einen wichtigen Hinweis für die Wichtigkeit zellulosefremder Stoffe in der Zellwand haben K. Heß und Mitarbeiter bei der Untersuchung sehr junger Wände erhalten. Bekanntlich lassen sich Zellulosekristallite in der Primärwand, also am Anfang der Zellwandentwicklung, z. B. beim Baumwollhaar, röntgenographisch nicht nachweisen. Aber es ist Zellulose in nicht kristalliner Form vorhanden. Extrahiert man nun die jungen Wände mit Wasser, so tritt ohne weiteres Kristallbildung wie in der alten Wand auf. Es muß also durch das Wasser ein Stoff entfernt worden sein, der die Kristallisation verhindert. Doch muß vorher durch Extraktion mit Chloroform eine Fett-Wachs-Phase beseitigt werden, die ihrerseits wieder die wasserlösliche Substanz blockiert hatte, wohl damit sie nicht von dem Wasserstrom, der durch die Zellwand fließt, herausgeschwemmt wurde.

Zum Schluß sei auf die eminente Wichtigkeit zukünftiger elektronenoptischer Untersuchungen über das Schicksal der Grundfibrillen bei der Herstellung der technisch so wichtigen Lösungen von Zellwandmaterial hingewiesen. Auf Grund der Fig. 7 besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Annahme, daß die Grundfibrillen oder ihre Teilstücke bei nicht zu weit gehendem Lösungsvorgang in der kolloiden Lösung erhalten bleiben und die Elemente darstellen, die zur Aufstellung des Begriffes der Fransenmicellen im Sinne von Hermans und Kratky geführt haben. Ob derartige Gebilde bereits in der nativen Zellwand vorliegen, bedarf noch mehr als bei den anderen Annahmen der sicheren Beweisführung durch elektronenmikroskopisch zu erarbeitendes Tatsachenmaterial.

Herrn Professor Dr. K. Heß bin ich für Anregung und Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Dem Forschungsinstitut der AEG, insbesondere Herrn Dr. Brüche, sei für die Unterstützung bei der Durchführung der elektronenoptischen Aufnahmen mit dem elektrostatischen Übermikroskop der AEG gedankt, dem physikalischen Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst, und insbesondere Herrn Dr. J. Gundermann für einige Aufnahmen mit dem Siemens-Übermikroskop.

Diskussionsbemerkungen:

Löbering: Durch die Ausführungen von Herrn Wergin und die gezeigten Figuren wird deutlich gemacht, daß tatsächlich das Elektronenmikroskop geeignet sein wird, die Brücke zu schlagen zwischen dem Lichtmikroskop und dem Röntgenbild. Für die Brauchbarkeit der elektronenmikroskopischen Betrachtung wird unter anderem eine sehr wichtige Voraussetzung die Herstellungsart des Präparates sein. Es wäre interessant, wenn Herr Wergin noch genauer Auskunft geben könnte, wie diese Präparate

hergestellt worden sind im Vergleich mit der Quetschmethode in Kuoxam.

Wergin: Die Präparate sind die tatsächlichen Bruchstücke bei der Mahlung in der Schwingmühle. Die Aufspaltung in kleine Fäden ist daher zum Großteil durch die Mahlwirkung selbst erfolgt. Die regelmäßige Unterteilung in die Grundfibrillen bei Zellstoff ist durch Gegenwart von Wasser bei der Vorbereitung des Präparates für die elektronenmikroskopische Aufnahme hervorgerufen worden. Die Aufnahmen von Ramie dagegen wurden ohne Verwendung von Wasser durchgeführt. Von E. Kuhn nach der Quetschmethode in Kuoxam gequollene Fasern zeigen Fäden (Grundfibrillen) von derselben Breite wie die Präparate nach der Schwingmahlung. In den Kuhn'schen Präparaten wird aber keine Längsunterteilung erkannt.

Löbering: Somit ist also die im Elektronenbild gezeigte Größenordnung durch den Mahlprozeß allein erreicht und nicht zusätzlich durch Quetschmethoden.

Kratky: Herr Wergin spricht von einer Größenordnung der Teilchendicke von 80—100 Å. Die steht in Übereinstimmung mit unserem aus der Kleinwinkelstreuung erschlossenen Wert von etwa 70 Å. Da fernerhin Übereinstimmung mit den Werten aus der Linienbreitenmessung besteht, besitzen wir drei unabhängige Methoden, die zum gleichen Wert führen. Bezüglich der Dicke der Micelle in der nativen Ramie haben wir also offenbar eine gesicherte Vorstellung. Nur das Ergebnis Hosemann's fällt vollkommen heraus. Nun zur Länge: Herr Wergin gab eine Unterteilung in der Längsrichtung von etwa 400 Å an. Auch Hengstenberg und Mark gaben 600 Å (allerdings als untere Grenze) an. Mit der Kleinwinkelstreuung sind wir noch nicht ganz so weit, um dies zu bestätigen. In der Verteilungskurve dürfte aber etwa bei 500 Å das Maximum liegen. Auf 20 Proz. hinauf oder hinab kommt es beim derzeitigen Stand der Experimente ja nicht an. Eine weitere Frage ist nun: Was geschieht mit Fibrillen, die in der Viskose aufgelöst und wiedergefällt werden? Hat man Anhaltspunkte dafür, ob in der nativen Faser ein micellares System mit Fransen vorliegt? Wergin's Gebilde sind mehr zusammengeklebt. Die Kittsubstanz, die die Kette trägt, müßte allerdings mindestens so fest sein, wie die Zellulose selbst. Ich könnte mir vorstellen, daß die im nativen Zustand zusammengeklebten Fibrillen beim Auflösen von den Enden her weit aufgespalten werden. Es würde dann beim Wiederfällen ein micellares System mit Fransen entstehen, das anfangs nicht vorhanden war.

Heß: Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Zellulosepräparaten zeigen vorerst noch keinen Zusammenhang mit der Fransenhypothese. Man hat bisher mehr den Eindruck, daß in gewisser Weise die zuerst von Nägeli geäußerte Auffassung zutrifft, nach der die Micelle bzw. die Grundfibrillen in einem verkittenden Medium eingebettet sind. Wir haben zunächst nur glatte Begrenzungen der Grundfibrillen erkennen können, wir werden aber besonders darauf achten, ob solche aufgespaltenen Fibrillen vorhanden sind. Hinsichtlich der Kittsubstanz glaube ich nicht, daß diese so fest sein muß wie die Zellulose selbst. Ich erinnere an die mechanischen Eigenschaften von Leim, der als solcher sicher recht spröde und von durchaus mäßiger Festigkeit ist. In dünnen Schichten Festkörper miteinander verbindend, vermag er aber dem ganzen System unter Umständen eine höhere Festigkeit zu verleihen, als den einzelnen Komponenten zukommt. Ich erinnere an die Eigenschaften von Fournierholz. Bei Fragen über die Festigkeit derartig gekitteter Systeme spielt die Dicke der kittenden Schicht eine ausschlaggebende Rolle, in dem Sinne, daß die kittende Wirkung mit abnehmender Dicke der Kittschicht zunimmt. Es handelt sich um Grenzflächenphänomene, die zu erstaunlichen Wirkungen führen können. Diese Erscheinungen müßten nach meiner Auffassung mit berücksichtigt werden, wenn man die Wirkungen kittender Medien in den Fasern im Zusammenhang mit ihren mechanischen Eigenschaften beurteilen will.

Lieser: Die gezeigten Bilder scheinen eine Stütze der Meyer-Mark'schen Anschauungen zu sein. Diese kennen allerdings kein Fremdhautsystem, das bisher allerdings auch nie analytisch nachgewiesen werden konnte. Ist es nicht vielleicht zu identifizieren mit einer weniger dichten Zellulose?

Heß: Diese Frage läßt sich noch nicht beantworten. Jedenfalls ist dabei zu berücksichtigen, daß die Menge an Kittmedium nicht groß sein muß und daß es gegebenenfalls schwer fällt, sie analytisch sicher zu erfassen. Man kann sich vorstellen, daß solche Stoffe kittende Funktionen übernehmen, mit denen die Zellulose im Laufe der Wandentwicklung in einem engeren Zusammenhang gestanden hat (Plasmabestandteile, Pektin u. a.).

Ostwald: Ich finde keine Übereinstimmung zwischen der Länge und der Breite der Grundfibrillen von Wergin und Kratky. 400:70 (also 6:1) ergibt eigentlich etwas zu kurze Teilchen.

Kratky: Dies sind ja auch nur die kristallisierten Bereiche, die wir röntgenographisch messen können. In Wasser vielleicht dispergierbare Hauptvalenzketten würden natürlich viel länger sein können.

Ostwald: Wenn die Blättchen auch in Lösung erhalten blieben, wäre es dann möglich, diese zu röntgenographieren und ist dies schon gemacht worden?

Wergin: Jawohl, man könnte die Blättchen in Lösung in Glasröhrchen röntgenographisch aufnehmen. Dies ist aber noch nicht gemacht worden.

Hubert: Unsere eigenen Arbeiten am Elektronenmikroskop haben ergeben, daß man eine unverhältnismäßig große Anzahl von Präparaten machen muß, um zu einigermaßen sicheren Aussagen zu kommen. Bei jeder auffallenden interessanten Beobachtung muß man sehr kritisch fragen, ob sie auch typisch und nicht rein zufällig ist.

Heß: Diese Frage trifft den Kern der Schwierigkeit. Wenn man bedenkt, wie klein die Teilchen sein müssen, um elektronenoptisch erfaßbar zu sein, so ist die Wahrscheinlichkeit gefährlich groß, daß man etwas erwischt, was nichts mit der stoffbedingten Struktur zu tun hat. Nur durch eine Vielzahl von Aufnahmen an Präparaten verschiedener Art ein und desselben Stoffes kann man die Sicherheit erwerben, um zu entscheiden, welche Aufnahmen stoffbedingte Strukturen darstellen und welche nicht. Wir machten ferner stets Aufnahmen von sehr zahlreichen Proben eines Präparates, bis wir uns überzeugt hielten, das Charakteristische erfaßt zu haben. Besonders schöne Bilder brauchen dabei nicht die Regel zu sein. Wichtig er-

scheint mir im vorliegenden Fall die Heranziehung mechanisch zertrümmerter Faserpräparate, weil eine mechanische Zerkleinerung stoffbedingte Strukturen sicherer als solche offenbaren dürfte, als eine chemische Behandlung. Mindestens dürften die schwinggemahlenen Präparate eine willkommene Ergänzung für Untersuchungen an chemisch vorbereiteten Fasern darstellen. Über die Vorgeschichte der Präparate muß man nach jeder Richtung hin für die Interpretation der Aufnahmen genau Bescheid wissen. Deshalb ist es weiterhin entscheidend, daß die elektronenmikroskopische Untersuchung in engster Fühlung mit dem die Objekte beherrschenden Forscher erfolgt, und daß sich nicht etwa der Konstrukteur eines Elektronenmikroskopes an irgend welchen Objekten ohne fachmännische Beratung versucht.

Eisenhut: Ich zeige Ihnen hier einige Elektronenmikroskop-Aufnahmen, bei denen die Faser zur Vorbereitung für die Untersuchung statt gemahlen in Kuoxam gequollen und anschließend gepreßt wurde. Ein Ausmessen der Grundfibrillen zeigt, daß ihre Querdimensionen von derselben Größenordnung sind, wie von anderen Stellen gefunden. In der Länge zeigen die Fibrillen keine Unterteilung. Bezüglich der Frage, ob eine Fremdsubstanz notwendig ist, um die Unterfibrillen unter sich zu verfestigen, werden Aufnahmen von Zellwollen gezeigt, und zwar Typ Schwarza, Lanusa, Cuprama einerseits, und Vistra und ähnlich ersponnene andererseits. Während die erste Gruppe eine Ausbildung von Grundfibrillen deutlich zeigt, fehlt dieselbe bei den vistraähnlichen Typen vollständig. Daraus ist zu schließen, daß bei den Fasern die Art der Herstellung, insbesondere die langsame Koagulation, für die Ausbildung der Unterfibrillen verantwortlich gemacht werden muß und nicht die Anwesenheit einer Kittsubstanz. Das Fehlen derselben bei den Kunstfasern allgemein zwingt zu dem Schluß, daß die Ausbildung der Grundfibrillen allein durch die Geschwindigkeit bei der Bildung der Faser bedingt ist.

Heß: Woher wissen Sie, Herr Eisenhut, daß bei Lanusa und Cuprama keine Kittsubstanz mehr da ist?

Eisenhut: Durch die Herstellungsweise der Viskose- bzw. Kupferoxydammoniaklösung werden die eventuellen in der Naturfaser vorhandenen Kittsubstanzen auf Spurenanteile in den Kunstfasern herabgedrückt.

Heß: Die Elektronenaufnahmen zeigen, daß die Dicke der Fibrillen in den Kunstfasern mit der Dicke der Fibrillen in dem natürlichen Zellstoff übereinstimmt. Wie weit sind die natürlichen Strukturelemente im Laufe des Fabrikationsprozesses zerstört worden? Ist es ein Zufall, daß die Dicke der Grundfibrillen im Zellstoff mit der Dicke der Fibrillen in Lanusa und Cuprama übereinstimmen? Dies ist meines Erachtens das Problem. Es ließe sich vorstellen, daß die Grundfibrillen vielleicht unter starker Aufquellung den Lösungsvorgang überdauern und sich bei der Koagulation unter Entquellung (selbstverständlich unter gewissen Formveränderungen) wieder abscheiden.

Eisenhut: Wir haben Material vom DP. 550 Typ Schwarza, Lanusa und Kelheim untersuchen lassen und dabei festgestellt, daß die Kelheimfaser keine Fibrillenstruktur aufweist; somit hängt ihr Auftreten nicht von dem DP., sondern allein von der Herstellungsart ab. — Es ist meines Erachtens eine Zeitfrage, ob sich bei der Regeneration Fibrillen bilden können oder nicht.

Kratky: Das Typische bei langsamer Koagulation ist, daß sich die Dinge ineinander hängen können.

Ostwald: Wenn dies so wäre, dann müßte man ja bei jedem Fällungsvorgang bzw. Spinnprozeß je nach der Geschwindigkeit Fibrillen erhalten oder nicht.

Eisenhut: Die langsame Koagulation ist maßgebend für die Fibrillenbildung. Man kann sich diese ganz mechanisch vorstellen. In zwei von uns untersuchten Fällen an der gleichen Viskose wurde nur nach der Spinnweise mit dem Trichterspinnverfahren Fibrillenbildung beobachtet.

Schramek: Es ist die Frage, ob das, was man an Teilchen im Lichtmikroskop sieht, wirklich Bauelemente sind, oder ob das nur Bruchstücke sind, die der Ausdruck eines Bauprinzips sind? Ich glaube das letztere ist richtiger. Die verschiedenen Verfahren: Pressen unter Deckglas, mechanisches Mahlen in der Schwingmühle, Quellung in Kuoxam ergeben jedesmal Bruchstücke, die anders zur Faserachse liegen. Fasern, die schwach gequollen sich mechanisch nur in Längsfibrillen aufteilen, kann man in besonderen Fällen, wie durch die Xanthatreaktion bei Baumwollfasern, in eine große Anzahl ineinandergelagerter Spiralen zerlegen. Die sich ausbildende Trennungslinie zwischen den scheinbaren Bauelementen verläuft 70° zur Faserachse bzw. 30° im Horizontalschnitt. Diese Trennungslinie hat nichts zu tun mit der Lage der Moleküle. Bei weiterer Reaktion gibt es keine Spiralaufteilung, sondern senkrechte Aufteilung zur Zellwand. Die Zellwandhaut besitzt etwa 1—2 μ Dicke. Durch Abschälen senkrecht zur Faserachse mit dem Mikromanipulator erhält man Lamellen, die ein ganz fein gestreiftes ähnliches Bild zeigen wie hier im Elektronenmikroskop. Diese Streifen sind aber keine Bauelemente, sondern sie sind der Ausdruck eines Bauprinzips. Daraus ergibt sich die Forderung: Die einzelnen Bruchstücke unter dem Elektronenmikroskop müssen vorher lichtmikroskopisch identifiziert werden, so daß man die Achsen der aufzunehmenden Bruchstücke im Lichtmikroskop der Faserachse zuordnen kann. Wir haben bisher nur mit dem Polarisationsmikroskop die Kristallitlagen bestimmt, dabei hat sich gezeigt, daß die Anordnung der kristallinen Bereiche immer in der Faserachse oder im bestimmten Streuwinkel zur Faserachse verläuft. Wir haben uns die Aufgabe gestellt — was bisher wohl nicht geschehen ist — die Zellwand in charakteristische Bruchstücke zu zerlegen und diese Bruchstücke einzeln vor der elektronenmikroskopischen Aufnahme zu charakterisieren. Leider hat diese Arbeit noch nicht zu brauchbaren Resultaten geführt.

Heß: Was Schramek sagt, ist bereits geschehen. Die Zusammenhänge der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den lichtmikroskopischen Bildern sind eindeutig vorhanden. Diesen Zusammenhang stellen wir ja als erste Forderung auf.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. d. Saale.

„Wasserlösliche Zellulose."

Von Th. Lieser (Halle a. d. Saale). (Eingegangen am 30. August 1941)

Es ist eine Gewohnheitserfahrung der Zellulosechemiker, daß die von der Natur zur Schwerlöslichkeit prädestinierte Zellulose nur in sehr wenigen und dazu recht seltsamen Lösungsmitteln löslich ist. Wenn wir das Verwunderungsprinzip, jene Regel, uns über alle und ganz besonders die sogenannten „selbstverständlichen" Dinge zu wundern, welches Prinzip die naturwissenschaftlichen Disziplinen so sehr gefördert hat, auf die Löslichkeitsverhältnisse der Zellulose anwenden, so können wir das in zweierlei Weise tun. Einmal können wir uns darüber wundern, daß die Zellulose in so merkwürdigen Agentien löslich ist. Oder ist es nicht seltsam, daß die Zellulose in einer Auflösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak dispergierbar ist, daß die Addition von Kupferhydroxyd bzw. Kuprammoniumhydroxyd an Zellulose bewirkt, daß die entstandene Zellulose-Kuoxammon-Verbindung nunmehr in Wasser bzw. Kupferoxydammoniak löslich wird. Zum zweiten aber können wir das Verwunderungsprinzip auch in gegenteiliger Hinsicht anwenden. Wir können uns darüber wundern, daß die Zellulose so schwer und in so überaus wenigen Solventien löslich ist, und besonders darüber, daß sie in reinem Wasser gänzlich unlöslich ist. Tatsächlich sollte die Konstitution der Zellulose, wie sie sich nach unserer heutigen Kenntnis darstellt, Veranlassung zu leichter Wasserlöslichkeit der Zellulose geben. Wie liegen die Verhältnisse, wenn wir sie ganz von vornherein, sine ira et studio, betrachten?

Die Zellulose ist eine Polyhydroxylverbindung, und ihre zahlreichen Hydroxyle sollten sie leicht wasserlöslich machen. Der scheinbar naheliegende Einwand, daß die Natur der Zellulose als hochpolymere Verbindung der Wasserlöslichkeit hinderlich sei, ist aus einer ganzen Reihe von Gründen nicht stichhaltig. Einmal: Wenn wir die Kettenlänge der Glukose, eines leicht in Wasser löslichen Polyalkohols, verlängern zu den Disachariden und Oligosachariden, beobachten wir kaum verringerte Wasserlöslichkeit. Sollte bei fortgesetzter Kettenverlängerung bis zu der Kettenlänge der Zellulose plötzlich gänzliche Wasserunlöslichkeit eintreten? Zum zweiten: Wir wissen heute aus dem Beispiel des polymeren Vinylalkohols, der wasserlöslich ist, daß hochpolymerer Charakter kein Hindernis für Wasserlöslichkeit einer Polyhydroxylverbindung zu sein braucht. Zum dritten: Wir kennen verschiedene Zellulosederivate, z. B. Zellulosexanthogenat, gewisse Methylzellulosen, die trotz ihrer hochmolekularen Natur leicht und völlig in Wasser löslich sind. Besonders diese letztgenannten Tatsachen gestatten bedeutsame Schlußfolgerungen. Man hat die höchst verwunderungswürdige Tatsache, daß das Zellulosexanthogenat im Gegensatz zur Zellulose leicht in Wasser löslich ist, gelegentlich mit der Bemerkung abzutun versucht, daß die „hydrophilen" Sulfthiokarbonatgruppen für die Wasserlöslichkeit verantwortlich seien. In Wirklichkeit aber gibt es keine hydrophileren Gruppen wie die Hydroxylgruppen. Noch deutlicher werden die Dinge bei den wasserlöslichen Zellulosemethylaten, den „Tylosen". Die Methylgruppen sind in jedem Fall hydrophober wie die natürlichen Hydroxyle der Zellulose. Daß die mindermethylierte Zellulose ebenso wie die hochmethylierte in Wasser unlöslich ist, wäre bei unserer gewohnheitsmäßigen Überzeugung von der Wasserunlöslichkeit der Zellulose ohne weiteres begreiflich. Daß aber zwischen diesen beiden Methylierungsgraden eine Zwischenstufe auftritt, bei der die methylierte Zellulose wasserlöslich wird, scheint zunächst ganz unbegreiflich, und es ist erstaunlich, daß diese Tatsache nicht schon frühzeitig die Verwunderung der Zellulosechemiker erregt hat.

Aus den hier aufgeführten Tatsachen ziehen wir den sicheren Schluß, daß die makromolekulare Natur, die Kettenlänge der Zellulose an sich kein Hindernis für die Wasserlöslichkeit darstellt. Und wenn weiter die Zellulose als Polyhydroxylverbindung leicht in Wasser löslich sein sollte, und manche ihrer Derivate es auch sind, so muß also ein nicht in dem makromolekularen Charakter der Zellulose, ihrer Natur als langkettigem Glukoseanhydrid, gelegener Faktor verantwortlich sein für die Wasserunlöslichkeit der Zellulose. Dieser Faktor muß offenbar übermolekularer, jedoch submikroskopischer Art sein.

Ehe wir uns nun Vorstellungen machen, welcher Art die Wege sein müßten, die zur Herstellung wasserlöslicher Zellulose führen können, betrachten wir zunächst eine Zelluloseart, die zweifellos einen Übergang darstellt zwischen der natürlichen wasserunlöslichen und unserer hypothetischen wasserlöslichen Zellulose: Die alkalilösliche Zellulose.

Die alkalilösliche Zellulose, nach einem zweckmäßigen Vorschlag von K. Heß[1]) als Zellulose A

bezeichnet, wurde erstmalig von E. Knoevenagel und Busch[2]) dargestellt. Ein zweites Herstellungsverfahren wurde später von K. Heß angegeben. Die beste und bequemste Methode zur Erzeugung von Zellulose A, die vor etwa 15 Jahren bekannt wurde[3]), besteht darin, daß native Zellulose aus eiskalten konzentrierten anorganischen Säuren umgefällt wird. Die frisch gefällte noch feuchte Zellulose A, die in praktisch vollständiger Ausbeute erhalten wird, ist vollkommen löslich in 2 n Natronlauge. Es besteht ein Lösungsoptimum, dadurch gekennzeichnet, daß in geringer und höher konzentrierter Lauge keine bzw. unvollständige Lösung eintritt. Die wichtigste Eigenschaft der Zellulose A ist ihre hochpolymere Natur. Sie folgt einmal aus der Beobachtung, daß das Reduktionsvermögen der Zellulose A gegenüber Fehling'scher Lösung kaum größer ist wie das der nativen Zellulose. Dann haben A. af Ekenstam[4]) und Staudinger[5]) an Hand viskosimetrischer Messungen gezeigt, daß die Lösungen der nativen Zellulose in konzentrierten anorganischen Säuren nicht oder kaum abgebaute Zellulose enthalten. Wir können hiernach mit Sicherheit sagen, daß die Löslichkeit der Zellulose A in 2 n Natronlauge ihren Grund nicht in verringerter Kettenlänge hat bzw. zu haben braucht, daß also ein außermolekularer Faktor schuld sein muß an den veränderten Löslichkeitseigenschaften der alkalilöslichen Zellulose.

Es bedeutete einen weiteren Fortschritt in Richtung der wasserlöslichen Zellulose, als vor einigen Jahren eine hochpolymere Zellulose bekannt wurde, die in noch wesentlich verdünnterer Lauge löslich ist als die Zellulose A[6]). Wurde nämlich native Zellulose in großmolekularen organischen Basen vom Typus des Tetra-äthylammonium-hydroxyds aufgelöst und diese Lösung unter Sauerstoffausschluß solange gegen verdünnte Natronlauge dialysiert, bis alle organische Base vollständig entfernt war, so verblieb, wenn mindestens 0,6 n Lauge als Dialysenflüssigkeit verwendet wurde, die Zellulose in Lösung. Bei geringer konzentrierter Lauge flockte die Zellulose aus. Auf diese Weise wurde also eine Lösung von Zellulose in etwa 2proz. Natronlauge erhalten, wobei der Polymerisationsgrad dieser Zellulose mindestens dem der Kunstseide gleichkommt.

Von Interesse scheint die Herausstellung eventueller gemeinsamer Charakteristika der beschriebenen Verfahren, alkalilösliche Zellulose zu erzeugen. Man könnte diese gemeinsamen Eigenschaften in den folgenden erblicken: Die angewandten Mittel, konzentrierte anorganische Säuren und organische Basen, welch letztere als organische Stoffe eine besondere Neigung zu dem organischen Stoff Zellulose haben, sind „starke" Agentien, im Gegensatz zu den sonstigen „gelinden" Zellulosesolventien, z. B. Schweizer's Reagens. Überdies besitzen jene großmolekulare, besser großvolumige, Natur.

Wenn wir nun versuchen wollen, praktische Wege mit dem Ziele einer wasserlöslichen Zellulose zu beschreiten, so müssen wir unseren Ausgang nehmen von plausiblen Vorstellungen über den Bau der Zellulose, und zwar von Vorstellungen über den übermolekularen Bau der Zellulose, da, wie wir sahen, ein außermolekularer Faktor als Hindernis für die Wasserunlöslichkeit aufzutreten scheint. Als nächstgelegenes übermolekulares Zellulosemodell erscheint das vor Jahren von Sponsler und Dore[7]) aufgestellte, und zwar in seiner korrigierten Form mit 1,4-Verkettung der Glukosereste (Fig. 1).

Bei diesem übermolekularen Zellulosemodell werden die einzelnen Glukoseanhydridketten durch die von den Zellulosehydroxylen ausgehenden Nebenvalenzkräfte miteinander verknüpft, vernetzt, so daß ein „komplexes Makromolekül" resultiert. Über die Stärke dieser Nebenvalenzkräfte, Molkohäsions-, Assoziations-, Micellar-, Kristallitkräfte, kann man a priori nur Mutmaßungen anstellen. Wir dürfen wohl annehmen, daß die die Hauptvalenzketten zusammenschließenden Kräfte infolge der großen Zahl der Zellulosehydroxyle nicht klein sind. Ob die Molkohäsionskräfte aber so groß sind, daß sie von den Solvatationskräften, die von den verschiedenen Zelluloselösungsmitteln ausgehen, nicht überwunden werden können, vermögen wir rein überlegungsmäßig nicht mit Sicherheit zu sagen. Tatsächlich sind die Meinungen über die Stärke der Micellarkräfte geteilt. M. Dunkel[8]) vertrat die plausible Anschauung, daß in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Zellulose

[1]) K. Heß, W. Weltzien und E. Messmer, Liebigs Ann. **435**, 1 (1923).

[2]) E. Knoevenagel und Busch, Cellulosechem. **3**, 42 (1922).

[3]) Th. Lieser, Cellulosechem. **7**, 35 (1926).

[4]) A. af Ekenstam, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 549 (1936).

[5]) H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2512 (1937).

[6]) Th. Lieser und R. Ebert, Liebigs Ann. **528**, 279 (1937).

[7]) Sponsler und Dore, Ref. Cellulosechem. **11**, 186 (1930).

[8]) M. Dunkel, Z. physik. Chem. Abt. A **138**, 42 (1928).

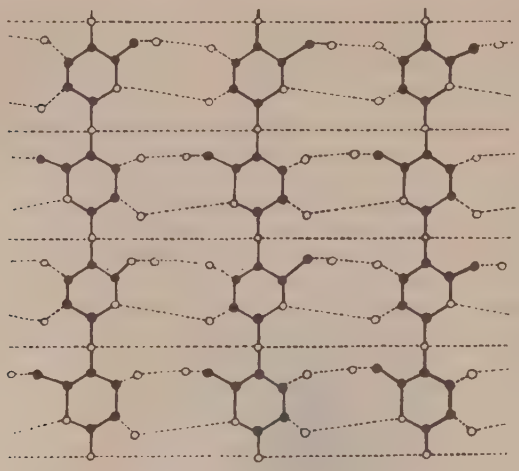


Fig. 1

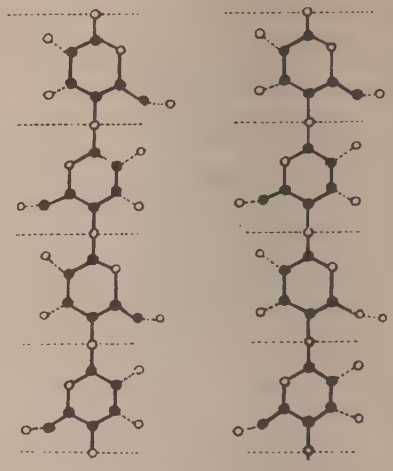


Fig. 2

Additivität der Molkohäsionskräfte stattfinde, während besonders Staudinger auf Grund viskosimetrischer Befunde an polymeranalogen und polymerhomologen Zellulosederivaten zu der Auffassung gelangte, daß die Molkohäsion in jedem Fall durch die Solvatationsenergie der Lösungsmittel überwunden werde. Hingegen kam der Verfasser auf Grund seiner Studien über die Reaktionsweise der Zellulose zu dem Ergebnis, daß einige Mittel imstande seien, die Micellarkräfte der Zellulose zu überwinden, während andere dies nicht vermögen.

Wie es sich nun zunächst auch mit der Stärke der Molkohäsionskräfte der Zellulose verhalten möge, fest dürfte stehen, daß man nur dann zu einer wasserlöslichen Zellulose gelangen kann, wenn man die übermolekularen Kräfte, die die Hauptvalenzketten der Zellulose zusammenschließen, beseitigt. Betrachten wir an Hand des Modells die Möglichkeiten, die zu diesem Ziel führen können.

Die Wirksamkeit der Nebenvalenzkräfte ist geknüpft an die räumliche Nähe der Zellulosemakromoleküle. Bei größerem Abstand, etwa 2—3 Å, dürften die Assoziationskräfte bedeutungslos werden. Um nun die Glukoseketten in größere Entfernung voneinander zu bringen, müssen offenbar die folgenden Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden.

1. Es müssen die Zellulosehydroxyle als Träger der Nebenvalenzkräfte abgedeckt werden, und zwar möglichst vollständig, damit möglichst geringe Restaffinität bestehen bleibt (Tri-derivate der Zellulose).

2. Es müssen als Substituenten der Hydroxyle möglichst große Gruppen verwandt werden, die infolge ihres großen Volumens imstande sind, die Hauptvalenzketten möglichst weit auseinander zu drängen.

3. Die großvolumigen Substituenten müssen sich unter geringstmöglichem Abbau der Makromoleküle wieder abspalten lassen, so daß die Makromoleküle der Zellulose, nunmehr isoliert voneinander, wiedererstehen.

In Ausführung dieser Überlegungen wurde folgendermaßen verfahren. Schon früher[9]) war gezeigt worden, daß die in großmolekularen organischen Basen gelöste Zellulose sich in permutoider und annähernd vollständiger Reaktion in das Tri-tetraäthyl-ammonium-tri-xanthogenat umwandeln läßt. Dieses Zellulosederivat wurde in großer Verdünnung mit Wasser (~1:1000) der Dialyse gegen reines Wasser unterworfen, solange, bis alle Xanthogenatgruppen durch Hydrolyse und Verseifung abgespalten und die Umsetzungsprodukte mitsamt der überschüssigen organischen Base vollständig entfernt waren. Es hinterblieb eine klare Lösung von „Zellulose" in reinem Wasser. Entsprechend der Herstellung dieser Zelluloselösung sind wir der Meinung, daß sie die isolierten Makromoleküle der Zellulose enthält. In Analogie zu dem oben benutzten übermolekularen Zellulosemodell von Sponsler und Dore können wir der in Wasser dispergierten „Zellulose" das in Fig. 2 veranschaulichte Modell zuerkennen. Dieses makromolekulare Modell ist gegenüber dem übermolekularen gekennzeichnet durch das Fehlen der intermolekularen Valenzen und durch größere

[9]) Th. Lieser und Erich Leckzyck, Liebigs Ann. **522**, 56 (1936).

[illegible] Eigenschaften [illegible] die wir unter dem Begriff Zellulose zusammenzufassen gewöhnt sind, haben wir oben [illegible] gesetzt.

Was nun die Eigenschaften der in wässeriger Lösung erhaltenen Zellulose angeht, so sind sie durchaus gemäß den Vorstellungen, aus denen heraus sie dargestellt wurde. Zunächst die Unbeständigkeit der wässerigen Zelluloselösung. In Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur und dem Polymerisationsgrad flockt die Zellulose wieder aus. Diese Flockbarkeit ist auf den folgenden Versuch zurückzuführen. Kupferhydroxyd verhindert bei niederer Temperatur die weitere Polymerisation und ermöglicht [illegible] Bei Zusatz von Ammoniak wird die Kupferhydroxydmenge ausgefällt, wodurch die [illegible] zunehmend verstärken, bis das komplexe Übermolekül mehr oder weniger rückgebildet ist, was die Unbeständigkeit zur Folge hat. Außer dem Einfluß, den die Temperatur auf die Eigenschwingung der Fadenmoleküle ausübt, übt sie noch einen anderen aus. Die Solvatationsschicht, die der wasserlöslichen Zellulose zweifellos zugrunde liegt, ist eine Additionsverbindung Polyglukosid-Wasser, die mit einer Wasserabspaltungsreaktion gekoppelt ist und ist bei höherer Temperatur zur Dissoziation neigt. Tatsächlich lassen sich wässerige Zelluloselösungen bei wenig über 0° liegenden Temperaturen Tage und sogar Wochen unverändert aufbewahren, während bei Erhitzen der Lösungen momentan Ausflockung erfolgt. Ähnlich, aber [illegible] wirken [illegible] Alkohol. Diese Zusätze wirken wohl wasserentziehend auf die Hydratationsschichten der Makromoleküle, bei der Wirkungsweise der Säuren mag auch die schwächende Wirkung auf die Polymerisationsverbindungen eine Rolle spielen.

Der Polymerisationsgrad macht sich bei der wasserlöslichen Zellulose ganz analog den bekannten Löslichkeitsverhältnissen dahin bemerkbar, daß hochpolymere Zellulose leichter aus der wässerigen Lösung ausflockt wie niedrigpolymere, was auch, daß jene schwieriger in Wasser zu dispergieren ist wie diese. So ist eine wasserlösliche Zellulose aus Watte bei etwa 0° wochenlang haltbar, eine wasserlösliche Zellulose aus Linters z. B. nur einige Tage, und Sauerstoffabbau tritt auch [illegible] wässerige Lösungen ein.

halten, daß man entweder die Dialyse bei niederer Temperatur (etwa 3°) vornimmt, oder daß man an Stelle des Tetraäthyl-ammonium-hydroxyds das noch größervolumige Propyl-triäthyl-ammonium-hydroxyd anwendet. Diese Befunde stellen einen experimentellen Hinweis für die oben angeführte Anschauung von M. Dunkel dar, daß die Molkohäsionskräfte der Zellulosehauptvalenzketten sich additiv verhalten, daß sie mit zunehmender Kettenlänge stärker werden und schwerer von Solvatationskräften überwunden werden können.

Obwohl es nach der Darstellungsmethode der in Wasser gelösten Zellulose wie auch nach ihren Eigenschaften gewiß ist, daß es sich bei ihr um die isolierten Zellulosemakromoleküle handelt, scheint ein zuverlässiger experimenteller Beweis hierfür nicht überflüssig. Dieser wurde folgendermaßen geführt. In die eisgekühlte sehr verdünnte (~1:1000) wässerige Zelluloselösung wurde gasförmiges Ammoniak eingeleitet, z. B. bis die Lösung 5 n war in bezug auf NH_3. Zu dieser Lösung wurde reichlich Kupferhydroxyd hinzugefügt und über Nacht bei Eiskühlung auf der Maschine geschüttelt. Vom überschüssigen $Cu(OH)_2$ wurde abzentrifugiert, die Kuoxammonlösung bei tiefer Temperatur mit Methanol gefällt und die abgeschiedene Kuprizellulose ganz wie früher beschrieben[19]) aufgearbeitet. Die erhaltene Zellulose—Kupfer-Verbindung entsprach der Zusammensetzung:

$$C_6H_7O_2\begin{matrix}OH \\ OH \\ O\end{matrix}\!\!\begin{matrix}Cu(OH)_2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ 2\end{matrix}$$

Dieses Ergebnis beweist nicht nur, daß die wässerige Zelluloselösung die isolierten und daher [illegible]

treten[10]), und man hat daher gelegentlich den Einwand geäußert, daß die Zufügung von Methanol zur Lösung der Zellulose in Schweizer's Reagens zu Gleichgewichten führe, daß also nicht die tatsächlich vorliegende Zelluloseverbindung ausgefällt werde.

2. Die Unmöglichkeit, die Zellulose auf normale Weise in Schweizer's Reagens vollständig zu verkupfern, wurde früher so gedeutet, daß dieses Mittel nicht imstande sei, die Zellulose vollständig, permutoid zu verkupfern, die Zellulosemicelle aufzuspalten und zu den im Micellinnern gelegenen Makromolekülen vorzudringen. Nachdem nunmehr experimentell erwiesen wurde, daß die Zellulose sich durch Kupferoxydammoniak wohl permutoid und vollständig verkupfern läßt, wenn die Molkohäsionskräfte auf anderem Wege beseitigt sind, ist ein weiterer zuverlässiger Beweis dafür erbracht, daß es der micellare Bau der Zellulose ist, der ein räumliches Hindernis für die unvollständige Reaktion der Zellulose mit Schweizer's Reagens darstellt. Denn eben durch ihre rein makromolekulare Natur unterscheidet sich die Lösung der Zellulose in Wasser von der micellaren Lösung gewöhnlicher Zellulose in Schweizer's Reagens.

Aus den hier angestellten Experimenten, die zur Darstellung wasserlöslicher, besser in Wasser gelöster Zellulose, führten, lassen sich bedeutsame Folgerungen für die Konstitution der Zellulose ziehen, und zwar für ihre übermolekulare Konstitution. So wie wir deduktiv aus dem hypothetischen Sponsler-Dore'schen Zellulosemodell die zur Darstellung wassergelöster Zellulose geigneten Wege ableiteten, so können wir rückwärtsschreitend, induktiv, aus der Existenz der wasserlöslichen Zellulose experimentell begründete Aussagen über den übermolekularen Bau der Zellulose machen. Diese lauten: Die Hauptvalenzketten der Zellulose sind untereinander durch von den Hydroxylen ausgehende polare Kräfte (Nebenvalenz-, Assoziations-, Molkohäsions-, Micellar-, Kristallitkräfte) fest vereinigt, so daß „komplexe Riesenmoleküle", die von der Natur gebildeten Kristallite, die Micelle vorliegen. Die polaren Kräfte sind in Abhängigkeit von der Länge der Glukoseanhydridketten sehr stark, in dem Sinne, daß mit zunehmender Kettenlänge Additivität der Vernetzungskräfte eintritt (Dunkel'sche Regel). Die Molkohäsion bedingt hohe micellare Packungsdichte, die neben der Biostruktur ein wesentliches Kennzeichen nativer Zellulose ist. Die hohe natürliche micellare Packungsdichte ist eine Folge der geringen Häufungsgeschwindigkeit, demgemäß hohen Ordnungsgeschwindigkeit der langsam wachsenden Zellulose. Die gute und möglichst vollständige Ausbildung der zwischen den Hauptvalenzketten wirksamen polaren Kräfte mag, in Analogie zu der Ausbildung der polaren Kräfte des Muskeleiweiß (NH—CO-Gruppen) durch Spiel und Sport, durch die Windbewegungen gefördert werden. Die in Wasser gelöste Zellulose stellt die isolierten Glukoseanhydridketten der Zellulose dar. Bei ihr sind die von Hydroxyl zu Hydroxyl sich erstreckenden Assoziationskräfte weitgehend abgelöst durch die Solvatationskräfte des Wassers. Zum Unterschied von dieser makromolekularen Zelluloselösung sind andere Lösungen der Zellulose, wie die in Schweizer's Reagens und als Viskose, micellarer Natur, d. h. es befinden sich die mehr oder minder intakten Zellulosemicelle in Lösung. Diese Lösungen kommen dadurch zustande, daß sich die Agentien an die micellare Oberfläche der Zellulose addieren, wodurch komplexe Löslichkeit des ganzen gequollenen Micells erfolgt. Mehr oder weniger weitgehende makromolekulare Löslichkeit ist auch bei den Lösungen der Zellulose in konzentrierten anorganischen Säuren und den großmolekularen Basen vom Typus des Tetraalkylammonium-hydroxyds anzunehmen. Bei diesen Lösungen wie auch bei der in Wasser gelösten Zellulose dürfte die Molkohäsion dennoch nicht völlig zum Verschwinden gekommen sein. Auch über die trennenden Solvathüllen hinweg üben die restlich verbliebenen micellaren Kräfte ihre anziehende Wirkung aus, so daß bei der Desolvatisierung die ursprünglichen Micelle modifiziert wiedererstehen. Zum Unterschiede von den nativen gewachsenen Zellulosemicellen sind die Micelle der aus micellaren Lösungen und wohl noch mehr der aus wässeriger Lösung regenerierten Zellulose, abgesehen von der unwiederbringlich verlorenen Biostruktur und der kaum vermeidlichen Kettenverkürzung, gekennzeichnet durch stärker gequollenen Zustand, besonders an der micellaren Oberfläche, und durch geringere Packungsdichte der Makromoleküle.

Die übermolekulare Struktur, der micellare Bau der Zellulose, sind von nicht minderer Bedeutung für ihre Eigenschaften, ihre Unlöslichkeit, Festigkeit, Dehnbarkeit, wie die makromolekulare Struktur, die Kettenlänge. Die makromolekulare Struktur ist das primäre, die übermolekulare Struktur das sekundäre, jene ist eine, jedoch nicht die einzige Voraussetzung für die Ausbildung dieser.

[10]) Th. Lieser, Liebigs Ann. **528**, 291 (1937).

Diskussionsbemerkungen:

Löbering: Die Versuche von Herrn Lieser zeigen, daß scheinbar tatsächlich eine in Wasser gelöste Zellulose zu erhalten ist. Es wäre meines Erachtens besonders interessant zu erfahren, bis zu welcher Konzentration diese „Auflösungen" gemacht wurden.

Lieser: 1:1000.

Hubert: Handelt es sich bei den viskosimetrischen Untersuchungen um ähnliche wie die in Schweitzer-Lösungen? Sind die Viskositätsbestimmungen in derselben Größenordnung wie in Schweitzer's Reagens?

Lieser: Sie sind bei allen Konzentrationen gemacht worden, denn dies ist wichtig wegen der Einwände Staudinger's.

Kratky: Ist die Viskosität dieser molekulardispersen Lösung größenordnungsmäßig gleich einer Lösung, die Sie als micellar bezeichnen? Staudinger führt als stärkstes Argument für die molekulardisperse Natur der Zellulose in Lösung sein Viskositätsgesetz an. Er führt bekanntlich ein Zellulosederivat (Ester), bei welchem die molekulardisperse Natur durch vergleichende osmotische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln als sichergestellt gelten kann, durch polymeranaloge Umsetzung in das Xanthogenat über und schließt aus dem für verschiedene Fraktionen konstanten Verhältnis der Viskositäten beim Ester und beim Xanthogenat auf das Vorliegen einer molekularen Lösung auch im Xanthogenat. Diese Schlußfolgerung leuchtet ein. Umgekehrt wäre es schwer vorstellbar, daß die Viskosität beim Übergang von der molekularen in die micellare Lösung unverändert bleiben sollte. Es wäre wichtig, genaue Messung über die Viskosität in beiden Fällen anzustellen, um über quantitativ gesicherte Grundlagen für eine weitere Diskussion zu verfügen.

Lieser: Die Experimente sprechen für sich. Was wissen wir über das Phänomen der Viskosität?

Kratky: Man weiß, daß die Viskositätserhöhung auf einer Strömungsstörung beruht, welche durch die gelösten Teilchen hervorgerufen wird. Das Einstein'sche Viskositätsgesetz ist auf jeden Fall theoretisch untermauert, und es wurde die Theorie auch auf langgestreckte starre Teilchen erweitert. Nach den Arbeiten von Eirich und Mitarbeitern, Stuart, Peterlin und anderen sind diese Fälle wohl theoretisch klar und durch Modellversuche nachgeprüft. Man weiß also sicher, daß die Viskosität eine Funktion des Volumens und des Achsenverhältnisses der Teilchen ist. Es müßte deshalb bei Ihren Versuchen eine wesentlich kleinere Viskosität für die micellargelösten Teilchen herauskommen, wenn im Falle der molekularen Lösung nicht eine Verknäuelung zu einem sehr dichten Knäuel erfolgt, was man wohl nicht glauben wird. Ich sehe jedenfalls große Schwierigkeiten in der Forderung, in beiden Fällen eine gleiche Viskosität plausibel zu machen.

Schramek: Bei starrem System sehe auch ich große Schwierigkeiten. Man müßte ein stark geknäueltes Molekül annehmen.

Ostwald: Wie ist die Viskositätserhöhung der 1‰-Lösungen gegenüber Wasser?

Lieser: Ganz ähnlich wie die der Kuoxam-Lösungen gegenüber Kuoxam. Größenordnungsmäßig das gleiche.

Heß: Was haben Sie verglichen, Ausflußgeschwindigkeiten, spezifische Viskositäten, wie weit haben Sie die K_m-Konstante Staudinger's berücksichtigt und welche K_m-Konstante haben Sie für Ihre wässerigen Lösungen gewählt?

Lieser: Viskositäten wurden in Kuoxam und in Wasser gemessen. Beide Male wurden gleiche K_m-Konstanten angewandt, um Staudinger's Einwendungen zu entgehen.

Heß: Bei den wässerigen Lösungen dürften Sie selbstverständlich nicht dieselbe K_m-Konstante benutzen wie bei den Kuoxam-Lösungen. Die K_m-Konstante in Wasser müßte durch Molekulargewichtsbestimmungen ermittelt werden. Im übrigen wäre es nach den heutigen theoretischen Grundlagen durchaus möglich, daß Viskositäten von langen Molekülen und von länglichen Micellen ähnliche Werte haben. Es kommt ja neben der Volumbeanspruchung (Solvatation) in erster Linie auf das Achsenverhältnis des suspendierten Teilchens an, mag dieses ein langgestrecktes Micell oder ein verknäueltes Molekül mit länglicher Form des Knäuels sein.

Löbering: Diese Streitfragen könnte man wohl am sichersten klären durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität und durch Feststellung der Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Schubspannung.

Lieser: Diese Dinge sind nicht gegenständlich. Wir wollen ja auf die Chemie hinaus.

Heß: Von welcher Molekülgröße ab löst sich die Zellulose in Wasser?

Lieser: Schon bei Verwendung von Linters müssen tiefe Temperaturen zur Dialyse angewendet werden.

Heß: Es handelt sich wohl um Übersättigungserscheinungen und nicht um Lösungszustände im chemisch-physikalischen Sinne, die durch Druck und Temperatur bedingte Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und Lösung charakterisiert sind.

Ostwald: Ich würde vorschlagen, diesen „Lösungszustand" eine in Wasser „dispergierte" Zellulose zu nennen. Es wäre auch zu prüfen, ob sich diese wasserdispergierte Zellulose wie ein hydrophobes Sol verhält und vielleicht durch Zusätze stabilisiert werden kann.

Hubert: Reagieren diese Lösungen auf Reiben an der Glaswand? Wir haben uns früher mit natürlichem Fibroin beschäftigt, dieses mit Hilfe von lyotropen Salzen gelöst, dialysiert und dadurch wasserlöslich gemacht. Diese Lösungen ließen sich konzentrieren und zeigten merkwürdigerweise bei hohen Fibroinkonzentrationen eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und reagierten auf mechanische Beanspruchungen, wie z. B. Reiben an der Glaswand durch Koagulation.

Matthes: Man könnte sich hier micellare Lösung vorstellen, wobei die Micellen durch Ausweitung eine sehr starke Hydration erlitten haben. Diese Hydration wäre in einem labilen Zustand befindlich, so daß anschließend eine langsame Koagulation erfolgt.

Lieser: Dieser Gedanke ist mir sehr sympathisch. Es gibt überhaupt nur Micelle. Man muß wohl unterscheiden zwischen kompakten und weniger kompakten Micellen, d. h. die Molkohäsionskräfte werden im Lösungszustand überhaupt nicht völlig verschwinden. Es handelt sich also bei meiner wasser-

löslichen Zellulose um eine Zellulose, die sich von sonstwie dispergierter Zellulose durch nichts anderes unterscheidet als durch verminderte Packungsdichte der Molekülketten in den Micellen. So ist es auch bei der Frage, wie unterscheidet sich die Struktur der regenerierten von der nativen Zellulose? Durch die Packungsdichte. Würde es gelingen, die ursprüngliche Packungsdichte herzustellen, so hätten wir, abgesehen von der unwiederbringlich verlorenen Biostruktur und der kaum vermeidbaren Kettenverkürzung, native Zellulose zurückerhalten.

Heß: Die von Ihnen angenommene molekulare Löslichkeit der Zellulose in Wasser ist gegenüber der bekannten Unlöslichkeit von Zellulose bei unmittelbarer Berührung mit Wasser schwer verständlich. Eine vorübergehende Auflösung von Zellulose in Wasser bei der Zerlegung ihrer wasserlöslichen Doppelverbindung durch Dialyse geht vielleicht in der Weise vor sich, daß das Gitter der Doppelverbindung mit Wasser unter Abbau der Verbindung und Bildung einer hydratisierten Zellulose reagiert. Die hydratisierte Zellulose kann aus der natürlichen Faser ohne Vermittlung der Doppelverbindung deshalb nicht entstehen, weil die Gitterenergie der Zellulose selbst zu groß ist. Sie hatten also die Zellulose hinsichtlich ihrer Wasserlöslichkeit gewissermaßen „überlistet". Ich erinnere dazu an die vor Jahren zusammen mit Trogus gemachte Beobachtung, daß Nitrozellulose mit Xylol direkt keine Umsetzung zu einer Doppelverbindung eingeht, wohl aber die Azeton-Nitrozellulose reagiert, Vorgänge die sich durch Röntgendiagramme gut verfolgen lassen. Vielleicht ist es bei Bildung Ihrer wasserlöslichen Zellulose ähnlich.

Aus der Abteilung Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, und dem Institut für Werkstoffkunde und Festigkeitsforschung an der Technischen Hochschule, Danzig.

Über den Einfluß des Mahlvorganges auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (Zellulose und Polystyrol) und über das Wesen seiner Wirkung. I. Teil.

Von Kurt Heß, Erwin Steurer und Hans Fromm.

(Eingegangen am 29. November 1941)

1. Einleitung.

Zellulosefasern erleiden nach P. Waentig[1]) durch trockenes Behandeln in der Kugelmühle eine erhebliche Abnahme der Viskosität ihrer Xanthogenat-Lösungen. H. Staudinger und Mitarbeiter[2]) haben diese Beobachtung beim Vermahlen von Baumwolle unter Wasser in einer Achatkugelmühle für Zellulose-Kupferamminlösungen bestätigt und auf Polystyrolpräparate ausgedehnt. Auf Grund weiterer Untersuchungen[3]) an anderen Substanzen dieser Art handelt es sich hierbei um eine Erscheinung, die offenbar für die gesamte Gruppe der organischen Hochpolymeren eigentümlich ist. Steht die Viskosität der Lösung einer hochpolymeren Verbindung — wie allgemein angenommen wird — in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Kettenlänge der Moleküle, so entspricht die beobachtete Viskositätsabnahme einer Abnahme dieser Kettenlänge, was bei Ausschluß trivialer sekundärer Einflüsse, wie Erhitzung durch Reibungswärme, Oxydation durch Luftgegenwart oder Hydrolyse infolge Gegenwart von Wasser zu der interessanten Feststellung führen würde, daß hochmolekulare organische Stoffe durch eine mechanische Beanspruchung in der Kugelmühle einen tiefgreifenden chemischen Abbau erleiden. H. Staudinger und seine Mitarbeiter glauben derartige sekundäre Einflüsse ausgeschlossen zu haben und ohne weiteres folgern zu können, daß „bei der mechanischen Behandlung ein starkes Zerreißen der Faden-Moleküle eintritt".

Über das Wesen eines derartigen Abbaus hat man sich bisher wenig Gedanken gemacht. Wenn auch eine Parallele mit der Vermahlung von Diamant nahegelegt ist, bei der ein Zerreißen von C—C-Bindungen durch mechanische Kräfte erörterbar erscheint, so dürfte für diesen Vergleich, wenn er für das Problem etwas bedeuten soll, vorerst noch der entscheidende Versuch darüber ausstehen, ob die Zertrümmerung von Diamant mit den in Frage kommenden Mahlgeräten tatsächlich bis zu solchen Dimensionen möglich ist, daß von einer Erfassung regulärer C—C-Bindungen des Gitters die Rede sein kann. Reichen die mechanischen Kräfte in einer Kugelmühle überhaupt aus, um durch stoßartige Quetschung, Knickung oder sonstwie Hauptvalenzen zu zerreißen? Welcher Natur sind gegebenenfalls die durch *mechanochemische* Wirkung entstandenen Endgruppen an den zerrissenen Stellen der Molekülketten, oder sind es trotz der gegenteiligen Annahme von

[1]) P. Waentig, Kolloid-Z. **41**, 152 (1927).

[2]) H. Staudinger und E. Dreher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1091 (1936); H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1159 (1934).

[3]) Vgl. auch E. Steurer, Z. physik. Chem. (B) **47**, 127, 143 (1940), über den Mahlabbau von Methylzellulose, und L. H. Lampitt, C. H. F. Fuller, N. Goldenberg, J. Soc. chem. Ind. **60**, 1 (1941) [C. **1941**, II, 2504], über den Mahlabbau von Stärke.

Staudinger doch sekundäre Einflüsse, wie lokale Überhitzung u. ä., die für die Erscheinung maßgebend sind. Da wir einer Aufklärung der Erscheinung für eine weitere Vertiefung unserer Kenntnisse über die Eigenschaften hochmolekularer Substanzen eine grundsätzliche Bedeutung beimessen, haben wir uns mit diesen Fragen näher beschäftigt und den Einfluß einer mechanischen Zertrümmerung auf die Eigenschaften von Zellulose und Polystyrol systematischer als bisher untersucht.

Es liegt im Wesen der bei den organischen Hochmolekularen überwiegend in heterogenem System erfolgenden chemischen Umsetzungen, daß bei allen Reaktionen in besonders hohem Ausmaße von mechanischen Wirkungen, wie Rühren, Zerschlagen, Mahlen, Kneten usw. Gebrauch gemacht wird. Eine systematische Untersuchung von mechanischen Zertrümmerungsvorgängen hat daher auch ein besonderes technisches Interesse, indem sie Grundlagen schafft, um bei technischen Vorgängen schärfer zwischen chemischen und mechanischen Wirkungen unterscheiden zu können. Man darf überzeugt sein, daß die bekannten Schwierigkeiten hinsichtlich Reproduzierbarkeit von Vorgängen usw. auf dem in Frage stehenden Arbeitsgebiet zum Teil darauf zurückzuführen sind, daß man die Einflüsse mechanischer Wirkung nicht genügend kennt und diese gegenüber den Einflüssen chemischer Maßnahmen nicht so scharf abgrenzen kann, wie dies für eine vollständige Beherrschung der Vorgänge notwendig ist.

2. Das Mahlgerät.

Als Mahlgerät diente die von der I. G. Farbenindustrie, Werk Höchst[4]) entwickelte Schwingmühle (Laboratoriumsmodell Vibratom der Siebtechnik G. m. b. H., Mülheim-Ruhr), deren mechanische Wirkungsweise durch die Veröffentlichung von D. Bachmann[5]) bekanntgeworden ist. Das Prinzip der Schwingmühle besteht darin, daß ein zylindrisches Mahlgefäß auf einer kreisförmigen Bahnkurve schwingt, die entgegen dem Uhrzeiger durchlaufen wird und deren Ebene parallel zu den Stirnwänden des Gefäßes liegt. Die dabei erfolgende Umlaufbewegung der Mahlkörpermasse wird von der Mantelfläche des Gefäßes angeregt, wobei die Mahlkörpermasse gleichzeitig von den schwingenden Gefäßwänden zu einer periodischen Wurfbewegung gemäß Fig. 1 veranlaßt wird.

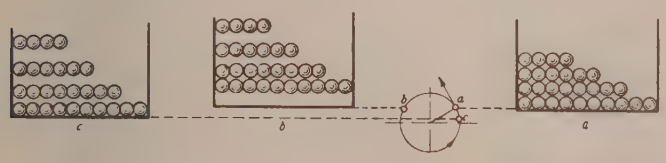


Fig. 1. Schematische Darstellung der Abwurfbewegung der Mahlkörpermasse in der Schwingmühle nach D. Bachmann.
a) Abwurf, b) kurze Zeit nach dem Abwurf, c) Auffallen der ersten Kugelschicht auf den Gefäßboden.

Die Schwingmühle bietet gegenüber anderen Mahlgeräten, insbesondere der von Staudinger und Mitarbeitern benutzten Achatkugelmühle von Bloch-Rosetti, erhebliche Vorteile. Während sich nach Angabe von Staudinger Zellulose beim Mahlen in der Achatmühle durch thermische Zersetzung schwarz färbt, so daß zur Vermeidung thermischer Effekte bei Gegenwart von Wasser gemahlen werden mußte, tritt nach unseren Feststellungen in der Schwingmühle bei Dauerbeanspruchung nur eine Erwärmung des trockenen Mahlgutes um etwa 12° ein. Die Schwingmühle bietet einerseits die Möglichkeit zu prüfen, in welchem Umfang bei Mahlvorgängen sekundäre Einflüsse ausgeschaltet werden können (Abschnitt 4b) und gestattet andererseits infolge der übersichtlichen mechanischen Verhältnisse eine Abschätzung der Größe der in ihr wirkenden mechanischen Kräfte (II. Teil, Abschnitt 4c, d, e).

Im wesentlichen wurde eine Porzellanmühle mit Porzellankugeln verwendet. Um den Materialeinfluß kennenzulernen, wurden gelegentlich Mahlkörper aus Steatit (bei Verwendung der normalen Porzellantrommel) sowie aus V_2A-Stahl herangezogen bei Verwendung einer Trommel, die ebenfalls aus V_2A-Stahl bestand.

3. Die Änderungen der Eigenschaften von Zellulose-Fasern durch die Schwingmahlung.

Um dem Wesen des Mahlvorganges möglichst nahe zu kommen, wurden außer der Viskosität zunächst noch folgende Eigenschaften des Mahlgutes näher untersucht und mit denen mechanisch unbehandelter Fasern verglichen:

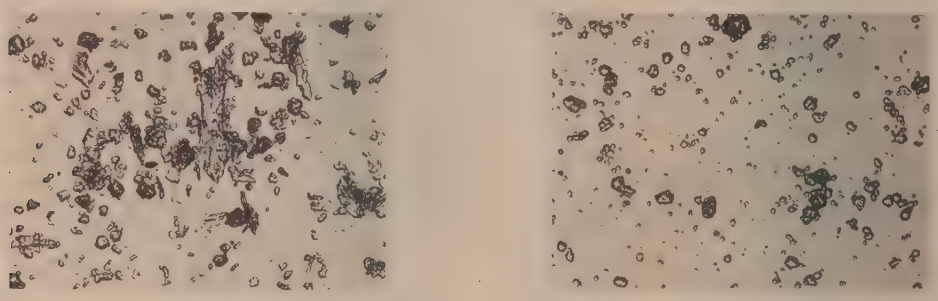
[4]) S. Kießkalt, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik (1936), 1. DRP. 619662, 620722, 62072 u. a.

[5]) D. Bachmann, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, 43.

1. Größe und Gestalt der Teilchen (Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchung);
2. Gitterbau der kohärenten Bereiche (Röntgenuntersuchung);
3. Adsorptionsvermögen (Kongorot-Isothermen);
4. reaktionskinetisches Verhalten (System Zellulose—Chlorwasserstoff flüssig);
5. Quellbarkeit (in Wasser), Auflösung (in den typischen Lösungsmitteln).

Es hat sich ergeben, daß die Schwingmahlung zweierlei Wirkungen hervorruft: a) Wirkungen mechanischer Natur auf die Struktur, die zur Freilegung sonst nicht erkennbarer struktureller Einzelheiten führen, und die außerdem Änderungen in der natürlichen Anordnung der Moleküle in den kohärenten Bereichen verursachen, b) tiefgreifende Wirkungen auf die Moleküle, die offenbar chemischer Natur sind und die Eigenschaftsänderungen im Sinne chemischer Abbaureaktionen, wie Hydrolyse, Oxydation, thermischer Abbau und Photolyse, bedingen.

Größe und Gestalt der Teilchen. Die Verfolgung des Mahlvorganges in Abhängigkeit von der Zeit zeigt im Lichtmikroskop, daß bereits nach kurzer Mahldauer neben den mehr oder weniger angegriffenen Fasern Mahlgut von der Korngröße $\varnothing = 1$ bis $10\,\mu$ vorhanden ist (Fig. 2a und 2b). In Fig. 3 sind Formen des nach 1stündiger Mahldauer noch nicht völlig zerkleinerten Fasermaterials wiedergegeben, woraus zu erkennen ist, daß das Mahlgut entsprechend der stoßenden Wirkungsweise der Schwingmühle unter Lockerung des natürlichen Gefüges der Faserwand aus dieser herausgeschlagen wird (vgl. z. B. die unter Nr. 1 der Fig. 3 erkennbaren Löcher in der Faserwand). Aus Nr. 2 bis 4 der Fig. 3 geht hervor, daß die Fasern an offenbar in dieser Weise geschwächten Stellen zerreißen. Die Zerreißstellen ähneln weitgehend denen, die beim einfachen Zerreißvorgang an Fasern auftreten. In Fig. 4 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Bruchstellen von Fasern desselben Zellstoffs dargestellt, die bei normalen Zerreißversuchen erhalten wurden. Auch an diesen Bruchstellen erkennt man deutlich



a b

Fig. 2. Lichtmikroskopische Aufnahmen (150:1) von Fichtenzellstoff (lufttrocken) nach 1- (a) und 28- (b) stündiger Mahldauer in der Schwingmühle.

1 2 3 4

Fig. 3. Faserbruchstücke von Zellstoff bei unvollständiger Behandlung in der Schwingmühle; lichtmikroskopische Aufnahmen. Vergrößerung: Nr. 1 220:1, Nr. 2 294:1, Nr. 3 176:1, Nr. 4 230:1.

eine Lockerung des natürlichen Gefüges, im besonderen bei Nr. 1 der Fig. 4 die Verschiebung einer Faseraußenschicht gegen innere Schichten, bei Nr. 2 freigelegte Fibrillenbänder ($\varnothing = 3\,\mu$) und bei Nr. 3, 4, 5 und 6 einzelne gegeneinander verschobene Fibrillenbündel ($\varnothing = 0{,}1\,\mu$). Aus den Aufnahmen geht hervor, daß die Zerreißstellen sowohl im Falle der Beanspruchung in der Schwingmühle als auch beim einfachen Zerreißversuch in den Fibrillen liegen, die sehr unregel-

mäßig und unabhängig voneinander reißen. In diesem Zusammenhang ist besonders Nr. 4 in Fig. 3 von Interesse, bei der eine Auflockerung der Fibrillenbündel in Richtung der Längsachse der Faser erkennbar ist. An der mit Pfeil bezeichneten Stelle sieht man deutlich, wie hier Querrisse ziemlich regelmäßiger Art in den Fibrillen auftreten, bevor noch der Faserverband völlig zerfallen ist.

Die Zertrümmerung in der Schwingmühle gestaltet sich recht ähnlich wie beim einfachen Zerreißversuch. Es treten dieselben Gefügeelemente hervor, im besonderen werden die Fibrillenbänder und feineren Fibrillenbündel in beiden Fällen gegeneinander gelockert und die Faser zerreißt durch Bruch der Fibrillen.

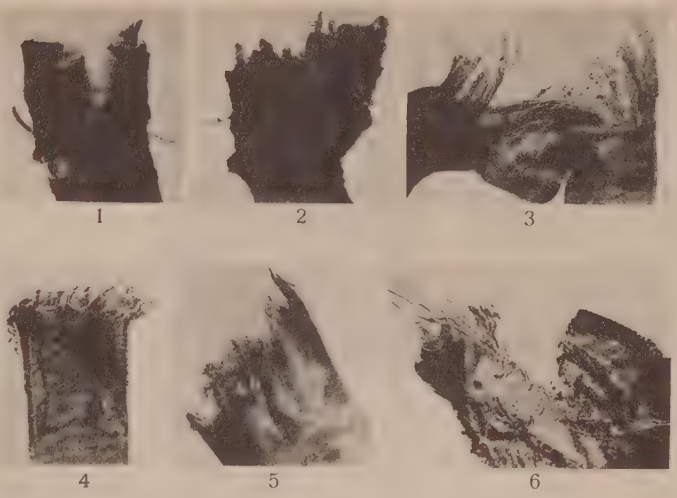


Fig. 4. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Bruchstellen von Einzelfasern von Fichtenzellstoff bei normalen Zerreißversuchen; Vergrößerung: Nr. 1 220:1, Nr. 2 294:1, Nr. 3 bis Nr. 6 220:1.

Elektronenmikroskopische Untersuchung. Über die Untersuchung der Teilchengröße und der Teilchenform, die sich elektronenmikroskopisch zu erkennen geben, ist bereits von K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann[5a]) sowie von W. Wergin[6]) berichtet worden. Diese Untersuchung hat gelehrt, daß die Zertrümmerung in der Schwingmühle bei genügend langer Mahldauer bis zu „Grundfibrillen" erfolgt, die eine Dicke von durchschnittlich etwa 150 Å zeigen. Außerdem sind noch dickere Fibrillen zu erkennen, die aber sehr wahrscheinlich nach den neuesten Feststellungen[7]) noch zusammengesetzter Natur sind, also Grundfibrillenbündel darstellen. Darüber hinaus treten verschiedenartige Formen im Mahlgut auf, die auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen sind. So erleiden Grundfibrillen und Fibrillenbündel bei der weiteren Einwirkung der Schwingmahlung eine Kräuselung, die durch Knäuelung und Verfilzung zu Sekundärteilchenbildung (schließlich Bildung von Klumpen) entsprechend Fig. 5 Veranlassung gibt. In Fig. 6 erkennt man, wie diese weitere Verände-

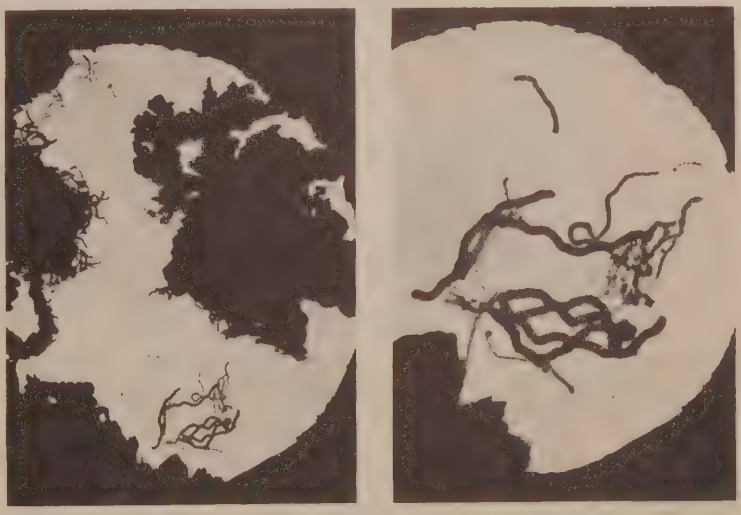


Fig. 5. Kräuselung der Grundfibrillen bzw. Fibrillenbündel und Klumpenbildung. Elektronenmikroskopische Aufnahme. Vergrößerung[7a]) 21500:1 bzw. 7000:1.

[5a]) K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 64 (1941).

[6]) W. Wergin, Kolloid-Z. **98**, 131 (1942).

[7]) In der Abhandlung von K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann noch als Grundfibrillen aufgefaßt.

[7a]) Die Vergrößerungsangaben der elektronenmikroskopischen Aufnahmen beziehen sich auf die Originalvergrößerung.

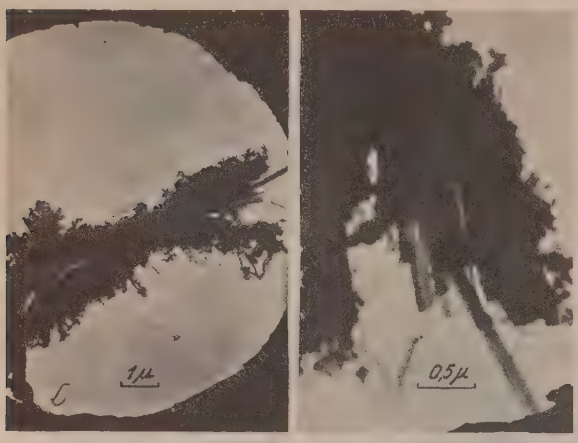
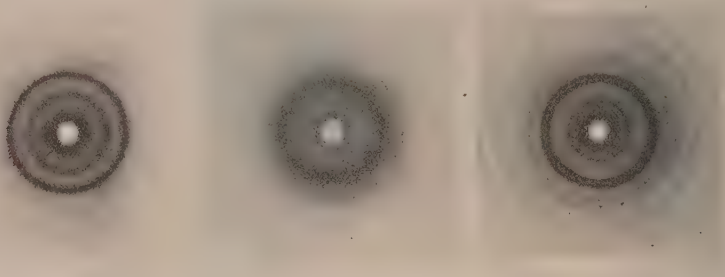


Fig. 6. Faseriges Teilchen mit verklumpten Grundfibrillen an der Oberfläche. Vergrößerung 21000:1 bzw. 7000:1.

rung der Grundfibrillen auch im Zusammenhang mit noch nur teilweise aufgespalteten Fibrillenbündeln erfolgen kann, an deren Oberfläche Klumpenbildung infolge Verknäuelung einzelner Grundfibrillen stattfindet.

Die Sekundärteilchen können wieder recht beträchtliche Größen ($> 1\,\mu$) erreichen. Durch die weitere mechanische Behandlung können die Sekundärteilchen so zusammengeschlagen werden, daß man keine dem ursprünglichen Stoff zukommende Strukturen mehr erkennt, wie dies z. B. auch bei den elektronenmikroskopischen Bildern von Meldau[8]) an schwinggemahlenen Hölzern der Fall ist. Auf diese Erscheinungen ist zur Ermittlung stoffbedingter Strukturen von Faserstoffen bei Verwendung der Schwingmühle als Zerkleinerungsgerät besonders Rücksicht zu nehmen.

Strukturänderung der kohärenten Bereiche. Als weitere bemerkenswerte Eigenschaftsänderung beobachtet man bei dem Mahlvorgang eine praktisch vollständige[9]) Zerstörung des Gitterbaues der Zellulose. Bereits nach 1stündiger Mahlung, lange bevor wesentliche Anteile submikroskopischer Größenordnung entstanden sind, erkennt man in dem Röntgendiagramm keine Zelluloseinterferenzen mehr. In Fig. 7 ist das Röntgendiagramm einer derartigen Mahlzellulose neben dem des ungemahlenen Aus-



1 2 3

Fig. 7. Röntgendiagramm von gemahlenem Zellstoff (2) im Vergleich mit dem von unbehandeltem Ausgangszellstoff (1) und dem nach der Rekristallisation mit heißem Wassser (3).

gangsmaterials wiedergegeben. Man erkennt, daß selbst die Hauptinterferenzen A_3A_4 verschwunden sind und statt dessen nur ein breiter unscharfer Interferenzring von der Art vorhanden ist, wie er bei amorphen Substanzen vorzukommen pflegt.

Die weitere Beobachtung, daß durch Behandlung mit Wasser (schon bei Raumtemperatur, besser bei 100°) Rekristallisation zu Hydratzellulose (rechte Aufnahme in Fig. 7) erfolgt, ist deshalb bemerkenswert, weil hier zum erstenmal die Umwandlung von natürlicher Zellulose in Hydratzellulose ohne Beteiligung eines chemischen Reagenzes, insbesondere Alkali oder Säure, erfolgt ist. Die verhältnismäßig leichte Wiederherstellung eines gittergeordneten Molekülverbandes läßt vermuten, daß sich die durch den Mahlvorgang hervorgerufene Unordnung in der Lage der Moleküle bzw. der Molekülketten in gewissen Grenzen hält.

In Fig. 8 links ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme[9a]) des Mahlproduktes vor der Rekristallisation und rechts eine Aufnahme nach der Rekristallisation wiedergegeben[9a]). Während der Faserverband vor der Behandlung mit Wasser bis zu sehr feinen Fibrillenbündeln von der Größen-

[8]) R. Meldau, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, 103.

[9]) K. Heß, H. Kiessig und J. Gundermann, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 64 (1941).

[9a]) Die Aufnahmen sind von J. Gundermann mit dem Siemens-Übermikroskop hergestellt worden.

ordnung der Mizellbreite aufgegliedert ist, ist nach der Behandlung mit Wasser von diesen Strukturen nichts mehr zu erkennen. Man beobachtet nur noch formlose, zum Teil kugelig zusammengeballte Massen. Bei dieser neben der Rekristallisation zu Hydratzellulose erfolgenden Zusammenballung ist vermutlich das von Wergin[6]) beobachtete wasserempfindliche Medium beteiligt, in dem die Grundfibrillen eingebettet sind (verklebende Wirkung). Die Erscheinung ist bei der Untersuchung der Mahlwirkung auf die reaktionskinetischen Verhältnisse sowie auch bei den Adsorptionsverhältnissen (vgl. unten) zu berücksichtigen.

Durch die vereinigte Anwendung von Röntgenographie und Elektronenmikroskopie gewinnt man also hier recht tiefgehende Einblicke, die zeigen, welche große Wirkung die im allgemeinen als harmlos geltende Behandlung von Zellulosepräparaten mit Wasser zur Folge haben kann.

Änderung des Adsorptionsvermögens. Das Adsorptionsvermögen wurde durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen von Kongorot aus wässeriger Lösung bestimmt[10]). Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung interessierenden Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Farbstoffaufnahme erhöht sich durch die Mahlwirkung je nach Faserart auf das Zwei- bis Vierfache. Bei dem verwendeten Mahlgut aus Zellstoff beträgt die lichtoptisch erfaßbare Teilchengröße durchschnittlich etwa 1 μ. Auf Grund der elektronenoptischen Untersuchung des Mahlgutes muß angenommen werden, daß in dem Mahlgut noch größere Anteile erheblich kleinerer Teilchengrößen vorhanden sind. Legt man als mittleren Teilchendurchmesser für das Mahlgut 1 μ zugrunde, der wesentlich zu groß angenommen sein dürfte, und für die Faserdimension eine Länge von 2 mm und eine Dicke von 20 μ, dann ergibt sich bei dem Mahlvorgang eine Vergrößerung der sichtbaren Oberfläche auf mindestens das 30fache. Gegenüber diesem Zerkleinerungsgrad, der also nur eine untere Grenze darstellt und der in Wirklichkeit viel größer sein dürfte, wird die verhältnismäßig nur geringe Steigerung der Farbstoffaufnahme infolge der Mahlung auf das zwei- bis Vierfache dadurch verständlich, daß sich bereits in der mechanisch unbehandelten Faser die Farbstoffaufnahme auf große Bereiche der inneren Oberfläche erstreckt, so daß die Erhöhung der Farbstoffaufnahme infolge der Mahlung nur in dem Sinne verstanden werden kann, daß durch die Mahlung diejenigen Teile der inneren Oberfläche zugängig werden, die vorher noch nicht für den Farbstoff erreichbar waren.

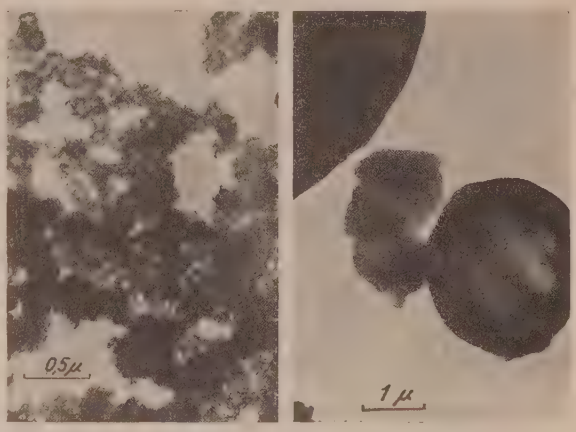


Fig 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme von schwinggemahlener Ramie vor (links) und nach (rechts) der Rekristallisation durch Wasser (Vergrößerung 7000:1).

Es wurde ferner der Einfluß der Rekristallisation des gemahlenen Zellstoffes auf die Farbstoffaufnahme untersucht. Zu dem Zweck wurde die Farbstoffaufnahme des Mahlgutes vor und nach der Rekristallisation durch 1stündiges Kochen in Wasser bestimmt. Um den Einfluß der Zwischentrocknung auszuschließen, wurde unmittelbar im beendeten Rekristallisationsansatz gefärbt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bereits bei der Anfärbung in gewissem Umfang Rekristallisation stattfindet, so daß in dem festgestellten Unterschied in der Farbstoffaufnahme nicht die gesamte Wirkung der Rekristallisation zum Ausdruck kommt. Der Unterschied in der Farbstoffaufnahme ist gemäß Tabelle I recht beträchtlich; die Farbstoffaufnahme nimmt infolge der Rekristallisation um mehr als $^1/_3$ ab.

Tabelle 1. Farbstoffaufnahme in Prozent Adsorpt verschiedener Zellulosepräparate vor und nach der Mahlung sowie vor und nach der Rekristallisation der Mahlprodukte (0,6proz. Farbflotte).

Vers.-Nr.	Faserart	unvermahlen Proz.	vermahlen Stdn. Proz.	rekristallisiert Proz.
1	Zellst. II*)	6,6	(4) 16,6	9,6
2a	Ramie	5,4	(24) 19,2	11,4
2b	Ramie	5,4	(24) 17,8	11,4

*) Für diese Bezeichnung vgl. die Abhandlung Heß und Gramberg.

[10]) K. Heß und W. Gramberg, Kolloid-Z. 97, 87 (1941).

Auf Grund der Elektronenaufnahmen in Fig. 8 muß man annehmen, daß dieser Unterschied mit auf die erörterte Zusammenballung zurückzuführen ist. Hinzu dürfte aber auch der Unterschied in der Gitterordnung kommen, indem gemäß zahlreich festgestellter Fälle bei anorganischen Stoffen eine Auflockerung des Gitters zu einer erheblichen Vergrößerung der Adsorptionsfähigkeit führen kann (erhöhter Energieinhalt der gitter-ungeordneten Bereiche gegenüber den gittergeordneten Bereichen). Im besonderen dürfte das Fehlen von Ecken und Kanten an den rekristallisierten Teilchen für ein Absinken der Adsorbierbarkeit Anlaß geben[11]).

Ähnlich wie bei der Adsorption zeigen die Mahlprodukte auch eine gegenüber den mechanisch unbehandelten Fasern bemerkenswerte Änderung ihres reaktionskinetischen Verhaltens. Als ein für die Untersuchung geeignetes System, bei dem vor allen Dingen sekundäre Änderungen der Struktur durch das Reaktionsmedium infolge Quellung ausgeschlossen sind, erwies sich Zellulose — flüss. Chlorwasserstoff. Bei der schwinggemahlenen Faser wird eine systematische Änderung der Zeit-Umsatz-Kurven z. T. reversibler, z. T. irreversibler Natur beobachtet, als deren Ursache nach M. Ulmann und K. Heß[12]) die Gitterdeformation (reversible Änderung) und eine Abwandlung der Biostruktur der Faser (irreversible Änderung) angenommen wird.

Quellbarkeit und Lösbarkeit. Die Änderungen dieser Eigenschaften durch die Schwingmahlung gehen sehr weit[13]). Da hierüber demnächst in verschiedenen anderen Zusammenhängen ausführlich berichtet wird, sei im folgenden nur auf die bereits von W. Wergin angedeutete Wirkung von Wasser auf die submikroskopischen Strukturen hingewiesen. Während mechanisch unbehandelte Fasern nur im Rahmen der bekannten Dampfspannungs-Sättigungs-Kurven hydrophil erscheinen und dabei nur eine geringfügige Volumenzunahme (Quellung) erkennen lassen, erfahren die durch die Schwingmahlung freigelegten Faserteilchen mit den elektronenmikroskopisch erkennbaren Fibrillenbündeln durch Wasser gemäß Fig. 9 eine augenfällige Beeinflussung, die in einer Quellung und Dispergierung der Mizelle im Wasser besteht. Man kann die Erscheinung durch die Annahme deuten, daß in den Grundfibrillen eine gegen Wasser empfindliche Substanz vorkommt und das Wasser in die Bereiche der Fibrillenstränge eindringt, in denen die wasserempfindliche Substanz lagert, und diese solvatisiert bzw. auflöst. Durch nachströmendes Wasser (Osmose) werden die Grundfibrillen auseinandergeschoben. Nach innen hin bleiben die Grundfibrillen des Fibrillenstranges dabei noch gut parallel geordnet. Nach außen hin (Richtung zunehmender Quellung) verlagern sie sich. Außerdem beobachtet man eine weitere Wirkung des Wassers, die darin besteht, daß auch Quellung in Richtung der Fibrillen erfolgt, und daß mit zunehmender Entfernung vom Inneren des Fibrillenstranges immer mehr Fibrillenabschnitte von bestimmbarer Länge erkennbar werden. Während also in mechanisch intakten Fasern augenfällige

[11]) G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physik. Chem., Abt. B **1**, 385 (1928).

[12]) M. Ulmann und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1465 (1941); vgl. M. Ulmann, Kolloid-Z. **98**, 160 (1942).

[13]) K. Heß, K. Ph. Jung und K. E. Heumann, Naturwiss. **27**, 770 (1939), vgl. ferner die Abhandlung von K. Ph. Jung, Kolloid-Z. **98**, 192 (1942).

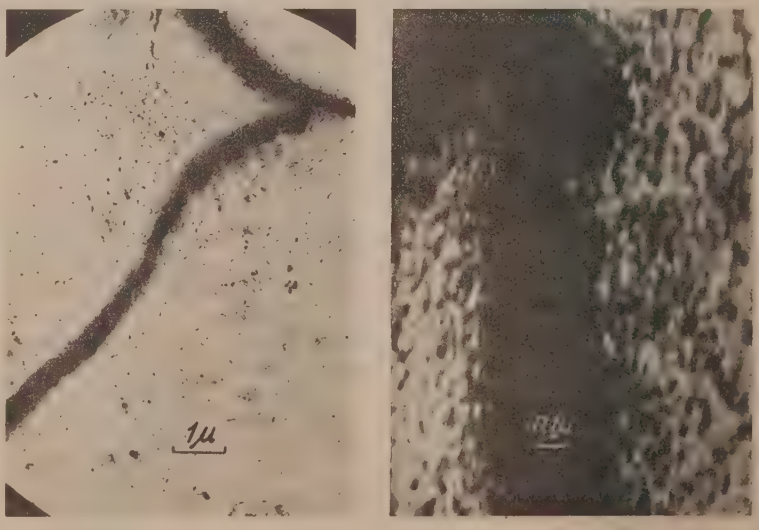


Fig. 9. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Fibrillenbündels bei der Berührung mit Wasser (Vergrößerung 7000:1).

Quellungserscheinungen nur bei Berührung mit geeigneten Chemikalien, in erster Linie konzentrierten Alkalien, in Erscheinung treten, zeigen die bis zu den Grundfibrillen bloßgelegten Faserelemente bereits erhebliche Quellung bzw. Lösung bei Berührung mit Wasser. Ob dabei beständige wässerige Zelluloselösungen entstehen, wird noch näher geprüft[14]). Es erhebt sich weiterhin die Frage, ob die erhöhte Lösungsbereitschaft bei den schwinggemahlenen Fasern dadurch verursacht ist, daß Faseranteile infolge der Schwingmahlung gelockert bzw. entfernt worden sind, wodurch die wasserempfindlichen Teile der Wirkung des Wassers zugänglich gemacht werden, oder ob die wasserlöslichen Anteile erst durch die Mahlwirkung entstanden sind.

Zusammenfassung. Versucht man an den beschriebenen Änderungen der untersuchten Eigenschaften festzustellen, in welcher Weise mechanische und chemische Wirkungen beteiligt sind, so zeigt die licht- und elektronenmikroskopische Untersuchung zunächst das Bild einer rein mechanischen Wirkung, ohne daß es notwendig wäre, hierfür chemische Veränderungen der Moleküle (Kettenspaltung) anzunehmen. Ebenso kann die röntgenographisch ermittelte Deformierung des Gitters der Zellulose sowie die Zunahme der Adsorption durch ausschließlich mechanische Wirkungen verständlich gemacht werden. Das Vorhandensein beider, sowohl mechanischer wie chemischer Wirkungen, scheint die Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit im System Zellulose-Chlorwasserstoff flüssig und die Zunahme der Quellbarkeit und Lösbarkeit zu bedingen. So läßt sich bei der Reaktion Zellulose-Chlorwasserstoff die Erscheinung der reversiblen Veränderbarkeit der Umsatzgeschwindigkeit entsprechend dem verschiedenen Kristallisationszustand der Zellulose durch einen lediglich mechanischen Einfluß der Mahlung deuten, während bei dem irreversiblen Teil der Zeit-Umsatzkurve auch eine chemische Veränderung der Zellulosemoleküle in Betracht gezogen werden muß. Auch die Erscheinungen der erhöhten Quellbarkeit und Lösbarkeit deuten auf einen sich überlagernden Einfluß von mechanischer und chemischer Wirkung bei der Mahlung hin. Eine ausschließlich chemische Wirkung scheint demgegenüber in dem beobachteten Viskositätsabfall gegeben zu sein.

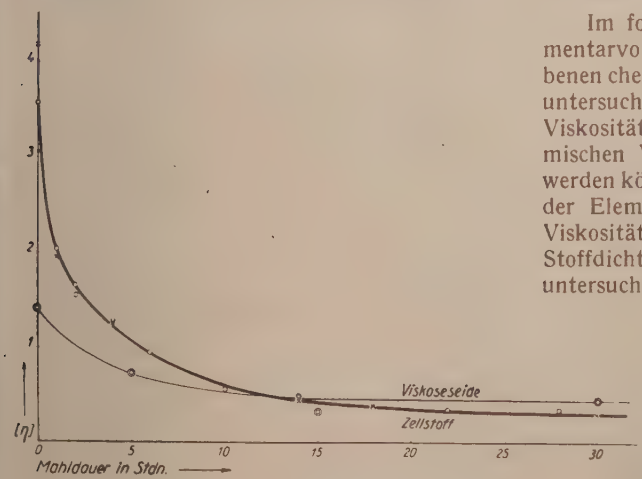


Fig. 10. Viskosität $[\eta]$ bei der Mahlung von Zellulose in Abhängigkeit von der Zeit (Fichtenzellstoff und Viskoseseide); $[\eta]$ in Kupferamminlösung bestimmt.

[14]) Vgl. Th. Lieser, Kolloid-Z. 98, 142 (1942).

Änderung der Viskosität. Die Wirkung der Vermahlung in der Schwingmühle auf die Viskosität ist in Fig. 10 wiedergegeben. Danach ist der Mahleinfluß auf die Viskosität dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn der Trockenmahlung z. B. von Fichtenzellstoff ein außerordentlich starker Abfall erfolgt (bereits nach zwei Stunden Abfall der Viskosität auf die Hälfte), und daß nach etwa 20stündiger Mahldauer anscheinend ein Endzustand erreicht wird, indem sich die Viskosität bei fortgesetzter Mahlung nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr verringert. Andere Cellulosearten (Ramie, Baumwolle) sowie Derivate der Zellulose (Methyl-Zellulose) ergeben ein ähnliches Bild.

Im folgenden wird untersucht, welche Elementarvorgänge bei der Mahlung zu den beschriebenen chemischen Wirkungen führen. Da von den untersuchten Eigenschaften die Änderungen der Viskosität zunächst am eindeutigsten einer chemischen Wirkung bei der Mahlung zugeordnet werden können, beziehen sich die Untersuchungen der Elementarvorgänge in erster Linie auf die Viskositätsänderung, die in Abhängigkeit von Stoffdichte, Kugelmaterial und Mahltemperatur untersucht wurde.

4. Untersuchung der Elementarvorgänge bei der Mahlung von Zellulose in der Schwingmühle.

a) Mahlwirkung in Abhängigkeit von der Mahlgutmenge. Fig. 11 zeigt, daß die Viskositätserniedrigung $\Delta[\eta]$ gegenüber der Viskosität des Ausgangsmaterials (Kupferamminlösung) bei konstanter Kugelfüllung und konstanter Mahldauer (8 Stdn. 20°) mit zuneh-

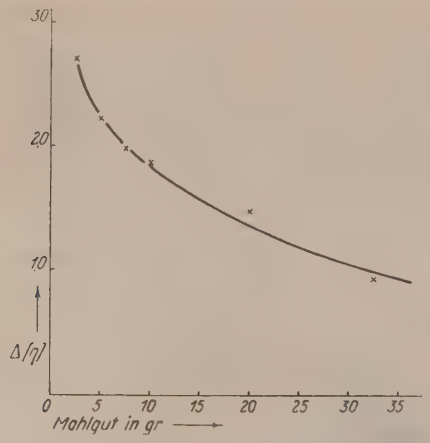


Fig. 11. Viskositätserniedrigung $\Delta [\eta]$ in Abhängigkeit von der Menge Mahlgut (Mahldauer 8 Stunden, 20°).

mender Mahlgutmenge abnimmt. Versucht man hieraus den Wirkungsgrad der Mühle in Abhängigkeit von der Mahlgutmenge zu bestimmen, so erscheint es zweckmäßig, die Wirkung der Mühle auf die Zahl der gesprengten Valenzbindungen (Z) bei konstanter Mahldauer zu beziehen. Die Gesamtzahl der gesprengten Bindungen ergibt sich in erster Näherung aus der Zahl der gesprengten Bindungen je Molekül Z_m und der Zahl N der Moleküle in der eingewogenen Menge (m) Mahlgut (5 g) zu

$$Z = Z_m \cdot N.$$

Z_m ergibt sich in erster Näherung aus dem Viskositätsabfall entsprechend der Gleichung

$$Z_m = [\eta]_0/[\eta]_t - 1,$$

wobei $[\eta]_0$ die Viskosität der mechanisch unbehandelten Faser und $[\eta]_t$ die Viskosität der Faser nach 8stündiger Mahldauer bedeuten. N berechnet sich gemäß $N = \frac{N_L \cdot m}{M}$ (N_L = Loschmidtsche Zahl, M = Molekulargewicht von Zellulose in Kupferamminlösung); $M = \frac{M_G \cdot [\eta]_0}{10 \cdot \varrho \cdot K_m}$, wobei M_G Grundmolekulargewicht, $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$ nach H. Staudinger, ϱ die Dichte der Kupferamminlösung bedeuten. Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß Z bei einer Mahlgutmenge von 2,5 bis 30 g praktisch konstant angenommen werden kann. Bei den weiteren Versuchen wurde stets eine Stoffdichte von 5 g verwendet.

Tabelle 2. Zahl der gesprengten Bindungen von Zellulose in Abhängigkeit von der Menge Mahlgut (Mahldauer 8 Stunden; Temperatur 20°).

Mahlgut in g	$[\eta]$	Z_m	$Z \cdot 10^{-19}$
2,5	0,558	4,86	6,41
5,0	1,05	2,12	5,58
7,5	1,29	1,53	6,06
10	1,40	1,34	7,06
20	1,80	0,82	8,63
30	2,34	0,397	6,28

b) Temperaturkoeffizient für die Viskositätsabnahme bei der Mahlung. Die umfassendste Möglichkeit zur Prüfung der Frage, inwieweit sekundäre chemische Wirkungen z. B. durch Überhitzung, oxydative Spaltung durch den Luftsauerstoff oder durch hydrolytische Spaltung infolge Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Rolle spielen, ist in der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten bzw. der Aktivierungswärme für die Viskositätserniedrigung bei der Schwingmahlung gegeben. Für die Hydrolyse und Oxydation von bekannten Oligosacchariden wird eine Aktivierungswärme von 25 bis 30 kcal/Mol angegeben. Für die Hydrolyse von Zellulose errechnen sich aus den Angaben von K. Freudenberg und G. Blomquist[15]) für die Hydrolysengeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen 28 bis 30 kcal/Mol und für die Oxydation von Zellulose im alkalischen Medium 18 bis 21 kcal/Mol (vgl. Tabelle 3). Ebenso ergibt sich nach bisher unveröffentlichten Versuchen von E. Steurer[16]) für den thermischen Abbau von Methyl-Zellulose durch Erhitzen in Dioxan- bzw. Benzylalkohol-Lösung, wobei allerdings auch oxydative Einflüsse in Betracht zu ziehen sind, eine Aktivierungswärme von 23 bis 26 kcal/Mol. Die Aktivierungswärme für die Abbaureaktionen von Oligosacchariden und Zellulose halten sich also durchaus in den Grenzen, die für Spaltungsreaktionen von Hauptvalenzbindungen üblich sind. Gegenüber diesen Abbauarten zeigt die Zellulose bei dem Mahlabbau ein völlig anderes Verhalten.

Zellulose-Fasern (Ramie) wurden in der Schwingmühle bei verschiedenen Temperaturen (0°, 20°, 40°, 65° und 90°) gemahlen, wobei eine Temperaturkonstanz von $\pm 1°$ C eingehalten wurde. Die Temperatur des Mahlgutes im Schwinggefäß lag infolge der Reibungswärme im Durchschnitt um 10 bis 12° höher als die Außentemperatur. Die Ermittlung des Abbaugrades der Zellulose bei bestimmter Mahldauer erfolgte durch Viskositätsmessung in Kupferoxydammo-

[15]) K. Freudenberg und G. Blomquist, Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 2070 (1935).
[16]) Abhandlung in Vorbereitung.

Tabelle 3.
Aktivierungswärme für Spaltungsreaktionen von Oligosacchariden, Zellulose, Methyl- und Äthylzellulose.

Substanz	Spaltungsreaktion	Aktivierungswärme in kcal/Mol	Autoren
Cellobiose	Hydrolyse	30,7	E. A. Moelwyn-Hughes Kinetics S. 234 u. 245
Maltose	Hydrolyse	31,0	
Raffinose	Hydrolyse	25,4	
Zellulose	Hydrolyse		nach Angaben über TK von K. Freudenberg und G. Blomquist[1]) A. af Ekenstam[2])
(Baumwolle)	in 51 Proz. H_2SO_4	29,8	
(Baumwolle)	in 65 Proz. H_2SO_4 (konz.)	29,4	
(Filtrierpapier)	in 13,6 m H_3PO_4 (konz.)	27,9	
Zellulose	Oxydation		nach Angaben von O. Kratky u. G. Saito[3]) nach Angaben von G. Saito[4])
(Baumwolle)	in Kuoxam	21,0	
(Baumwolle)	in Alkali	18,0	
Methylzellulose	thermischer Abbau		nach bisher unveröffentl. Versuchen von E. Steurer
(Baumwolle)	in Dioxan	23,6	
	in Benzylalkohol	26,2	
Äthylzellulose	Bestrahlung mit UV in Dioxan	2,6	
Zellulose (Ramie)	Trockenmahlung in der Schwingmühle	praktisch 0	

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 2070 (1935). [2]) Über die Zelluloselösungen in Mineralsäuren (1936). [3]) Zellulosechemie **16**, 85 (1936). [4]) Mh. f. Chem. **67**, 141 (1936).

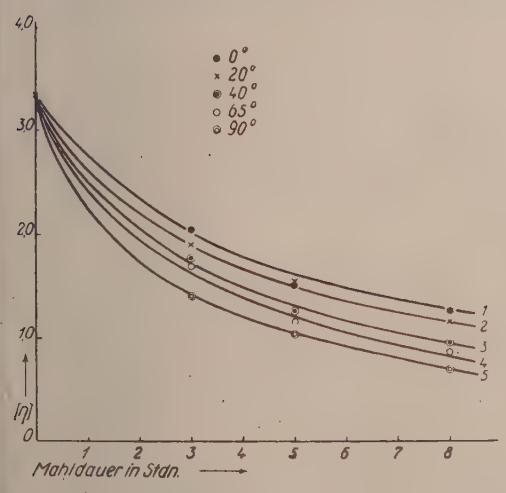


Fig. 12. [η] in Abhängigkeit von der Mahldauer bei verschiedenen Temperaturen.

niaklösung. Gemäß Fig. 12 ist die ermittelte Temperaturabhängigkeit des Mahlabbaus in dem beobachteten Temperaturintervall sehr gering. Es wurde festgestellt, daß die beobachtete Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit mit wachsender Temperatur auf einen Einfluß des bei der Schwingmahlung abgeriebenen Porzellanstaubes zurückzuführen ist. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse über die Wirkung des Abriebs zusammen-

Tabelle 4. Abhängigkeit der Viskosität [η] von der Temperatur bzw. dem Porzellanabrieb bei der Schwingmahlung von Ramie (Mahldauer 8 Stunden).

Eingestellte Mahltemperatur		Menge Porzellanabrieb in Proz.	[η]
(0) *)	12°	5,9	1,22
(20)	32°	5,6	1,10
(40)	52°	15,8	0,95
(65)	77°	17,5	0,80
(90)	102°	20,2	0,67

*) Gemessene Außentemperatur.

gestellt, woraus hervorgeht, daß der Viskositätsabfall um so größer ist, je mehr Porzellanpulver im Mahlgut enthalten ist. Da bei der Mahlung sowohl Temperatur als auch die Menge des Abriebs gleichzeitig zunehmen, so ist zunächst nicht zu entscheiden, ob die beobachtete stärkere Viskositätserniedrigung bei höherer Temperatur auf den Temperatureinfluß oder auf die Wirkung der größeren Porzellanstaubmenge zurückzuführen ist. Es wurde daher eine Mahlung bei konstanter Temperatur (20°) mit definierten Zusätzen von Porzellanstaub durchgeführt. Die dabei beobachtete viskositätserniedrigende Wirkung des Porzellanstaubes geht aus Fig. 13 hervor, wobei gleichzeitig auch der Einfluß verschiedenen Kugelmaterials (Porzellan, Steatit bei Verwendung einer Porzellantrommel; V_2A-Stahl bei Ver-

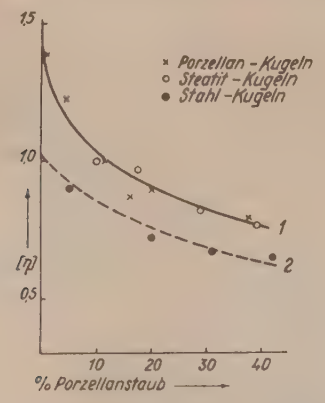


Fig. 13. [η] in Abhängigkeit von der bei der Schwingmahlung zugesetzten Menge Porzellanstaub (8 Stunden Mahldauer); Kurve 1 für Porzellankugeln, Kurve 2 für Steatitkugeln, Kurve 3 für V_2A-Kugeln.

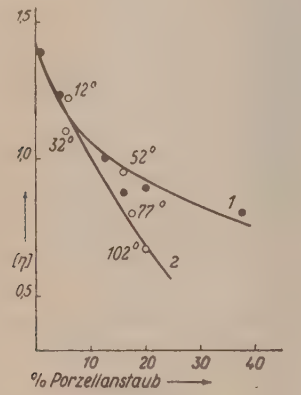


Fig. 14. Vergleich des Mahleinflusses auf [η] bei zugesetztem Porzellanstaub mit dem Temperatureinfluß bei verschiedenem Abrieb.

wendung einer V_2A-Stahl-Trommel) angegeben ist. Der Materialeinfluß ist nur von untergeordneter Bedeutung. In Fig. 14 ist die Viskositätserniedrigung bei dem Abbau (Porzellankugeln) in Abhängigkeit von der Menge zugesetzten Porzellanstaubs (Kurve 1) mit dem Abbau bei verschiedenen Temperaturen verglichen (Kurve 2, Abszisse = Proz. Porzellanstaub des Abriebs). Nach Abzug der viskositätserniedrigenden Wirkung des Porzellanstaubes ergibt sich gemäß Tabelle 5, Spalte 4, ein praktisch temperaturunabhängiger Wert für [η]. Die stärkere Viskositätsabnahme bei erhöhter Temperatur ist also nicht auf den Einfluß der Temperatur, sondern im wesentlichen auf den Einfluß des bei höherer Temperatur verstärkten Porzellanabriebes zurückzuführen. *Im Gegensatz zu den Aktivierungswärmen für den hydrolytischen, oxydativen und thermischen Abbau ist die Aktivierungswärme der Mahlreaktion praktisch Null*[17]). Daraus ist zu folgern, daß der Mahlabbau unabhängig von Abbauvorgängen erfolgt, die bei Hydrolyse, Oxydation und Erhitzung stattfinden, d. h. daß der Mahlabbau primär auf einer Aktivierung und Spaltung der Moleküle durch die Mahlwirkung selbst beruht.

Tabelle 5. [η] in Abhängigkeit von der Temperatur nach Abzug der Wirkung des Abriebes (Mahldauer 8 Stunden, Mahlgut 5 g).

Eingestellte Mahltemperatur		Porzellanstaub in Proz.	[η] gef.	[η] Korr.
(0) *)	12°	5,9	1,22	1,42
(20)	32°	5,6	1,10	1,30
(40)	52°	15,8	0,95	1,35
(65)	77°	17,5	0,80	1,24
(90)	102°	20,2	0,67	1,12

*) Gemessene Außentemperatur.

Liegt der Mahlwirkung ein spezifischer Anregungsvorgang zugrunde, dann ist für die in der Schwingmühle auftretenden Kräfte eine Größe zu erwarten, die die in den Molekülen wirksamen Valenzkräfte übersteigt. Im II. Teil der Abhandlung wird daher die Größe der in der Schwingmühle auftretenden mechanischen Kräfte abgeschätzt und versucht, die verfügbare mechanische Energie in Beziehung zu den molekularen Energiegrößen des schwinggemahlenen Stoffes zu setzen.

(Ein zweiter Teil folgt.)

Diskussionsbemerkungen:

Kratky: Es wäre interessant zu wissen, worauf diese Gitterstörungen beruhen. Ich möchte da folgende Vermutung zur Diskussion stellen. Die Micelle haben bekanntlich blättchenförmige Gestalt und es entspricht die innere — beim Mahlvorgang verschiedene Interferenz der Blättchenebene, die äußere — beim Mahlvorgang nur verwaschen werdende — Interferenz einer Netzebene, die parallel der Micellenlängsrichtung und etwa normal zur Blättchenebene verläuft, von uns als „Kantenebene" bezeichnet. Werden nun beim Mahlvorgang die blättchenförmigen Gebilde verbogen, was man wohl für möglich halten wird, so wird der Reflex der Blättchenebene zweifellos zerstört, während der Reflex der Kantenebene einigermaßen erhalten bleiben kann. Dies lehrt eine einfache geometrische Betrachtung.

[17]) Der unabhängig von dem Porzellanstaub zu beobachtende sehr kleine Temperatureinfluß oberhalb 65° (bzw. 77° Mahlguttemperatur) ist wahrscheinlich durch den bei dieser Temperatur beginnenden thermischen (oxydativen) Abbau der Substanz an der Luft bedingt, wie er ähnlich durch eine Erhitzung der mechanisch unbehandelten Faser auf 85° ebenfalls festgestellt werden kann.

Heß: Es verschwinden aber nicht nur die inneren, sondern genau so die äußeren Interferenzen. Beim Mahlprodukt-Diagramm ist ein breiter diffuser Ring vorhanden, der nichts mehr mit einer Kristall-Interferenz zu tun hat.

Kießig: Es bleiben nach unseren Aufnahmen keine Interferenzen erhalten.

Heß: Wir glauben, daß die Ketten verbogen sind, daß sie aber nicht sehr weitgehend desorientiert sind, da sie sich ja bereits in heißem Wasser wieder ordnen. Es muß deshalb eine Art kristallgittermäßige Grundstruktur noch vorhanden sein. Es ist bemerkenswert, daß die Gitterstörung schon nach 1 Stunde Mahldauer vollkommen ist. Auch bei Rohrzucker verschwindet das Röntgendiagramm beim Mahlen vollständig. Wie Zellulose verhält sich ferner Naturseide und Stärke. Bei gemahlenem Harnstoff bleibt der Effekt aus.

Kratky: Hermans hat einmal ausgerechnet, daß die beim Zerreißen eines Zellulosefadens hineingesteckte Zerreißarbeit genügt, um in jeder Hauptvalenzkette nach jedem 200. Glukoserest ein Zerreißen zu bewirken. Das heißt also, es müßte, falls die hineingesteckte Zerreißarbeit ausschließlich zur Überwindung von Hauptvalenzen benutzt wird, ein einmaliges Zerreißen den anfangs beliebig hohen Polymerisationsgrad auf 200 herabsetzen. Von ihm selbst durchgeführte Versuche haben aber keinen Effekt ergeben, d. h. der größte Teil der Zerreißarbeit wurde nicht zum Zerreißen von Hauptvalenzketten verbraucht.

Heß: Bei uns ist aber tatsächlich ein Viskositätsabbau festgestellt worden. Während wohl beim einfachen Zerreißversuch an einer Faser eher mit einem Abgleiten der Strukturelemente als mit einem Molekülbruch zu rechnen ist, muß bei der Mahlbeanspruchung mit einem direkten Bruch der Ketten gerechnet werden, wenn die Viskositätsabnahme eben Kettenbruch bedeutet.

Ostwald: Könnte man nicht auch Diamanten mahlen, wobei ja in diesem Falle nachweislich Hauptvalenzbindungen zertrümmert werden müßten?

Heß: Ob unter den von uns benutzten Bedingungen Diamant zermahlbar ist, haben wir nicht untersucht. Dabei müßte wohl auch die Lockerstellen-Theorie Smekal's berücksichtigt werden.

Löbering: Geht das Verschwinden des inneren Interferenzringes parallel mit dem Absinken der Viskosität, so, daß man sich vorstellen könnte, die Micellblättchen würden innerlich zermürbt?

Heß: Bei unseren Versuchen verschwinden, wie gesagt, alle Zelluloseinterferenzen. Wir haben einmal versucht, die Faserstruktur bei ausschließlicher Zerstörung des Gitterbaues zu erhalten. Dabei wurden die Fasern vorsichtig auf einer harten Unterlage gehämmert. Die Fasern wurden aber schon vor dem Verschwinden des Röntgenbildes brüchig. Der Faserverband wird also in diesem Falle früher zerstört als das Gitter. Bei der Schwingmahlung ist es etwa umgekehrt. Wir beobachten noch Faserstückchen (1 bis 10 μ), während das Röntgenbild verschwunden ist.

Eisenhut: Kann es sich hier nicht um einen thermischen Abbau handeln? Die Fasern, die durch den Zerfaserer geschickt werden, erleiden ebenfalls Abbau.

Heß: Der Vergleich der Aktivierungswärmen für den Viskositätsabfall bei der Schwingmahlung mit der Aktivierungswärme bei thermischen Abbaureaktionen der Zellulose zeigt, daß es sich in der Schwingmühle unter keinen Umständen um einen thermischen Abbau handeln kann. Die Temperatursteigerung beträgt auch nur 12° während der gesamten Dauer bei der Schwingmahlung. Zudem haben wir die Schwingmahlung im temperaturkonstanten Raum von 0° durchgeführt, bei dem also die Temperatur des Mahlgutes nach der Reaktion $+12°$ betragen hat. Unter diesen Bedingungen erscheinen thermische Effekte wohl als völlig ausgeschlossen. Im übrigen reicht die Energie im Zerfaserer noch weniger aus, um Hauptvalenzketten zu zersprengen. Sie zerstören im Zerfaserer eine viel gröbere Struktur als in der Schwingmühle.

Schramek: Zur Frage der Gitterstörung möchte ich nochmals bemerken: Wenn nach Kratky das Blättchen verbogen wird — unter Erhaltung der Netzebenenabstände — wie erklären Sie sich dann den Übergang in Hydratzellulose durch Kochen mit Wasser?

Kratky: Diese Frage ist schwer zu beantworten, aber wahrscheinlich hat die Hydratzellulose die stabilere Form.

Kießig: Man kann wohl eigentlich nicht sagen, daß die eine von beiden, Hydrat- oder natürliche Zellulose, ein stabileres Gitter besitzt. Wir haben den Eindruck, daß das Wasser dabei eine außerordentliche Rolle spielt.

Löbering: Zusammenfassend darf wohl festgestellt werden, daß die Untersuchungen des Einflusses der Zertrümmerung von Zellulosefasern durch Schwingmühlen ein äußerst interessantes neues Arbeitsgebiet geworden sind. Wenn vorerst heute noch in mancher Hinsicht Diskrepanzen bestehen zwischen der Einwirkungsart und dem dadurch erzielten Erfolg, so wird dies zu neuen Arbeiten um so stärker anregen. Sie werden übrigens morgen schon von einer technischen, also praktischen Auswertung dieser Mahluntersuchungen hören.

Aus der Forschungsabteilung Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Struktur und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose.

Von Max Ulmann (Berlin-Dahlem). (Eingegangen am 8. Oktober 1941)

Verschiedentlich ist ein erheblicher Einfluß der inneren Struktur, beziehungsweise des Gitterbauzustandes eines Stoffes, auf dessen Reaktionsfähigkeit zutage getreten. Es sei nur an einige Arbeiten von G. Tammann[1]) und J. A. Hedvall[2]) erinnert, in welchen auf die Strukturempfindlichkeit der chemischen Aktivität und Reaktionsfähigkeit bei einer Reihe von anorganischen Verbindungen hingewiesen wird. Es zeigt sich, daß unvollkommene Gitterausbildung oder Auflockerung des Kristallgitters einen Mehrgehalt an Energie des betreffenden Stoffes zur Folge hat.

Bei Zellulose bietet die Untersuchung des Einflusses von morphologischer Struktur und Gitterbauzuständen auf die Reaktionsfähigkeit derselben insofern Schwierigkeiten, als im Verlauf der meisten bekannten Umsetzungen der Zellulose diese Strukturfaktoren unkontrollierbaren Veränderungen unterworfen sind. Es wurde jedoch gefunden[3]), daß in dem Zelluloseabbau mit flüssigem HCl bei Abwesenheit von Wasser eine geeignete Reaktion vorliegt, bei der das Gefüge des Ausgangsmateriales durch flüssigen Chlorwasserstoff keinerlei Änderungen, sei es durch Quellungserscheinungen oder durch Umwandlung des Kristallzustandes, erfährt.

Flüssiger Chlorwasserstoff baut Zellulose zu einfachen Zuckern ab. Die kinetische Verfolgung dieser Reaktion bis zum vollständigen Umsatz unter Verwendung von Ramiefasern hat gezeigt, daß der Reaktionsverlauf nicht gleichmäßig erfolgt, daß man keine einfach gebaute Kurve erhält. Wie aus Kurve 1 der Fig. 1 ersichtlich ist, setzt nach Erreichen eines bestimmten Umsatzgrades, bei 66 Proz., eine erneute Reaktionsbeschleunigung ein. Bis zu diesem Punkt gilt die einfache Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K\,(a - x)\,\frac{1}{l},$$

worin l den Diffusionsweg des HCl an den Reaktionsort und $(a - x)$ die nicht umgesetzte Zellulosemenge zur Zeit t bedeutet. Der Diffusionsweg l kann durch $K'\sqrt{t}$ wiedergegeben werden[4]), so daß sich die Reaktionskonstante K nach

$$K = 1/2\,\sqrt{t}\,\ln a/(a - x)$$

bestimmen läßt. Diese Gleichung ist auch, wie A. Atsuki und M. Ishiwara[5]) fanden, bei der Nitrierung von Baumwollfasern mit HNO_3—H_2SO_4 anwendbar.

Das primäre Reaktionsprodukt, eine Kohlenhydrat-HCl-Doppelverbindung, weist über den gesamten Reaktionsablauf hin eine konstante Zusammensetzung auf: $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3\,HCl$. Nach Zerlegen mit Wasser bestimmt sich für das Kohlenhydrat ein konstanter Reduktionswert von 52 Proz. (bezogen auf Glukose nach Bertrand). Aus diesen konstanten Verhältnissen folgt, daß der Bruch in der Reaktionskurve nicht durch Überschneiden chemischer Reaktionen verursacht ist, sondern durch strukturelle Eigentümlichkeiten des angewandten Ausgangsmaterials. Nach einem bestimmten Umsatzgrad müssen die Versuchsbedingungen eine plötzliche Änderung erfahren haben, derzufolge eine erneute Reaktionsbeschleunigung einsetzt.

Die mit unbehandelter Ramiefaser gewonnene Reaktionskurve wurde mit dem Verlauf der Reaktionskurven von in der Schwingmühle[6]) gemahlenen Fasern und von dem rekristallisierten Mahlprodukt verglichen. Ferner wurde der Reaktionsverlauf der merzerisierten Faser und von Viskose-Kunstseide bestimmt. Versuchsführung und Aufarbeitung des anfallenden Reaktionsgemisches erfolgte wie früher[7]) angegeben.

Es galt zu prüfen, inwieweit durch Mahlung in der Schwingmühle, durch Rekristallisation des Mahlproduktes infolge Wasserbehandlung, durch Auflösung zu Viskose und Verspinnen und durch Merzerisation hervorgerufene Strukturänderungen den Ablauf der Zellulose-HCl-Reaktion beeinflussen. Bestimmt wurde in erster Linie der Geltungsbereich der oben erwähnten

---

[1]) G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 286 (1937); vgl. auch C. Kröger, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 376 (1936).

[2]) J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938), 127; Kolloid-Z. **95**, 33 (1941); vgl. auch A. Smekal in Handbuch der Physik (Berlin 1933), Bd. XXIV, 2, 795.

[3]) K. Heß und M. Ulmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 119 (1941).

[4]) Über die Gültigkeit des Gesetzes von Fick $1/\sqrt{t} = K$ für die Diffusionsgeschwindigkeit in Gallerten bei gleichzeitigem chemischem Umsatz vgl. M. Watanabe, Kolloid-Z. **32**, 320 (1923).

[5]) A. Atsuki und M. Ishiwara, Proc. of the Imp. Acad. Japan **4**, 382 (1928).

[6]) Modell „Vibratom" der Firma Siebtechnik G. m. b. H., Mülheim-Ruhr.

[7]) M. Ulmann und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 1470 (1941).

Reaktionsgleichung und die Größe der Reaktionskonstanten K.

Ramiefaser. Ein Vergleich der Reaktionskurve von unbehandelter Ramie mit in der Schwingmühle im Verlaufe von 24 Stunden mechanisch behandeltem Material zeigt, wie aus dem Verlauf der Kurve 2 der Fig. 1 ersichtlich ist, daß mit der röntgenographisch nachweisbaren Zerstörung, beziehungsweise Deformation des Gitters der Zellulose während der Mahlung eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht. Der Charakter der Reaktionskurve ist jedoch der gleiche geblieben. Auch das Mahlprodukt zeigt nach einem bestimmten Umsatzgrad einen sprungweisen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, in vorliegendem Falle nach 58 Proz. Umsatz, um hernach wiederum gleichförmig abzunehmen und dann bis zur Beendigung der Reaktion konstant zu bleiben. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bezieht sich aber nur auf den ersten, den durch die oben erwähnte Gleichung wiedergebbaren Teil der Reaktion, während die Reaktionsgeschwindigkeit nach ca. 60 Proz. Umsatz beim unbehandelten Material und beim Mahlprodukt einander praktisch gleicht. Die hier bei der Zellulose nachgewiesene Erscheinung der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit nach Behandlung in der Schwingmühle entspricht ganz der bei einer Reihe von anorganischen Stoffen beobachteten erhöhten Reaktionsfähigkeit nach mechanischer Bearbeitung des Materials.

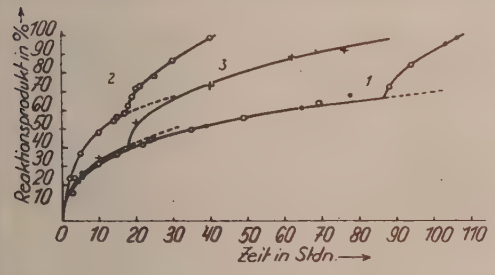


Fig. 1. Der Reaktionsverlauf im System Zellulose —HCl (0° C); 1 = Ramiefaser (o = Versuche bei 0°, ● = extrapoliert nach Versuchen bei —15°, +15° und +20°), 2 = Mahlprodukt, 3 = rekristallisiertes Produkt.

Wird das Mahlprodukt durch Einwirkung von Wasser bei 100° rekristallisiert — das erhaltene Produkt zeigt das Röntgendiagramm der Hydratzellulose —, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus Kurve 3 der Fig. 1 zu ersehen ist, praktisch auf den Wert des mechanisch nicht behandelten Ausgangsmaterials zurück. Der Beginn des erneuten Reaktionsanstieges setzt aber schon nach 40 Proz. statt 66 Proz. Umsatz ein. Durch den Rekristallisationsprozeß ist somit die durch den Mahlvorgang verursachte Gitterdeformation und die damit zusammenhängende Reaktionsfähigkeit wohl rückgängig gemacht worden, gleichzeitig hat sich aber ein anderer Strukturfaktor der Zellulose geändert und damit im Zusammenhang ist der Zeitpunkt des erneuten Reaktionsanstieges nach kleineren Umsatzmengen hin verschoben worden.

Viskose-Faser.

Wie Kurve 2 der Fig. 2 zeigt (vgl. auch Tabelle I), gleicht die Reaktionskurve der Kunstfaser im Aufbau ganz der Kurve der gemahlenen und rekristallisierten Ramie (Kurve 1). Die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit ist etwas erhöht, es errechnet sich eine Reaktionskonstante von 0,070 (vgl. Tabelle II) gegenüber 0,060 bei rekristallisierter Ramie; nach praktisch gleichen Umsatzmengen setzt der erneute Reaktionsanstieg ein. Man wird dazu geführt anzunehmen, daß Mahlung und Rekristallisation durch Wasserbehandlung die gleichen strukturellen Veränderungen der Zellulose verursachen, wie die Vor-

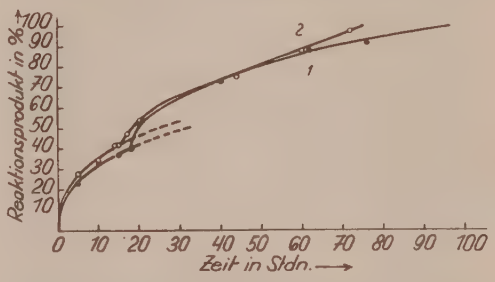


Fig. 2. Vergleich des Reaktionsverlaufes von rekristallisiertem Mahlprodukt (Kurve 1) und Viskose-Kunstfaser (Kurve 2).

Tabelle I. Einwirkung von flüssigem HCl auf Viskose-Fasern. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Prozent Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Zeit in Stdn.	Lösl. Kohlenhydrat (Red.-Wert = 52 %)	In Wasser kolloid disperg. Zellulose	Rückstand
5	28,26	11,1	60,7
10	34,52	5,6	59,9
14	41,89	10,9	47,2
15	41,90	14,7	43,4
17	47,54	7,3	45,1
20	54,20	6,7	39,1
44	74,87	6,8	18,3
60	87,92	4,1	8,0
72	98,45	0,0	1,8

Tabelle II. Die Reaktionskonstante K der Viskose-Faser (Fig. 2, Kurve 2).

t in Stdn.	x	$(a-x)$	K
5	28,26	71,74	0,0742
10	34,52	65,48	0,0669
14	41,89	58,11	0,0725
15	41,90	58,10	0,0701
17	47,54	52,46	0,0782
20	54,20	45,80	0,0873
44	74,87	25,13	0,1041
60	87,92	12,08	0,1364
72	98,45	1,55	0,2455

gänge bei der Herstellung der Kunstfaser (Lösung zu Viskose und Verspinnen). In beiden Fällen findet eine Umwandlung des Zellulosegitters statt, und es wird ein und derselbe Strukturfaktor irreversibel zerstört. Für die gleichartige Wirkung dieser beiden sich folgenden miteinander verglichenen Operationen auf die ursprüngliche Struktur der Zellulose spricht noch eine weitere Beobachtung, das Auftreten einer praktisch gleichen Menge von in Wasser kolloid dispergierbarer Zellulose nach einer gewissen Einwirkungszeit der Chlorwasserstoffsäure auf das Zellulosematerial.

Während unbehandelte Ramie unter der Einwirkung von trockenem HCl ein Reaktionsprodukt ergibt, das neben HCl nur aus dem wasserlöslichen Kohlenhydrat und den als Rückstand hinterbleibenden Ausgangsmaterialresten besteht, enthält das aus gemahlener Ramie nach beispielsweise 5—18 Stunden gewonnene Reaktionsprodukt einen Zelluloseanteil von 25 Proz., der nach Eintragen in Wasser kolloid dispergiert wird. Erst im weiteren Verlaufe der Umsetzung wird auch dieser Anteil der Zellulose abgebaut. Durch das Rekristallisieren des Mahlproduktes sinkt der kolloid dispergierbare Anteil auf ca. 8 Proz. ab. Auch die HCl-Reaktion mit Viskosefasern ergibt ca. 7 Proz. kolloid in Lösung gehende Zellulose, womit ein weiterer Hinweis auf die strukturelle Gleichartigkeit beider verglichenen Produkte gegeben ist.

Merzerisierte Ramie.

Ein Vergleich der mit merzerisierter Ramie erhaltenen Reaktionskurve[8]), vgl. Kurve 2 (Tabelle III) der Fig. 3 mit der Reaktionskurve von

[8]) Die Menge des wasserlöslichen Kohlenhydrates (Reaktionsprodukt) wurde im Falle merzerisierter Ramie sowohl direkt durch einfache Differenzbestimmung, wie auch unter Zugrundelegung des Reduktionswertes (= 52 Proz.) ermittelt. Letztere Werte erscheinen gegen Ende der Reaktion infolge Bildung von reduzierenden Sekundärprodukten etwas zu hoch.

Tabelle III. Einwirkung von flüssigem HCl auf merzerisierte Ramie. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Prozent Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

Zeit in Stdn.	Lösliches Kohlenhydrat		Rückstand
	direkt best.	aus Red.-Wert	
5	24,74	23,66	75,26
10	32,76	33,05	67,24
15	35,32	36,68	64,68
20	42,09	41,41	57,91
23	43,96	44,75	56,04
24	47,45	48,38	52,55
25	48,65	49,48	51,35
34	55,69	59,33	44,31
44	60,16	67,16	39,84
70	70,54	80,25	29,46
90	75,21	87,38	24,79
96	87,33	95,00	12,67

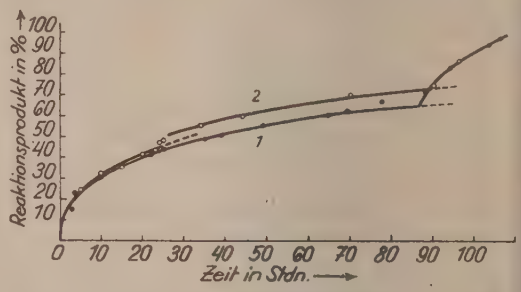


Fig. 3. Vergleich des Reaktionsverlaufes von unbehandelter (Kurve 1) und merzerisierter (Kurve 2) Ramie.

unbehandelter Ramie (Kurve 1) zeigt, daß durch Merzerisation, trotz Umbau des Gitters der natürlichen Zellulose in das der Hydratzellulose, abgesehen von einer geringen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, für die Reaktionskonstante K errechnet sich 0,061 beziehungsweise 0,069 (vgl. Tabelle IV), keine grundsätzliche Änderung des

Tabelle IV. Die Reaktionskonstante K der merzerisierten Ramie (Fig. 3, Kurve 2).

t in Stdn.	x	$(a-x)$	K
5	24,74	75,26	0,0636
10	32,76	67,24	0,0627
15	35,32	64,68	0,0562
20	42,09	57,91	0,0611
23	43,96	56,04	0,0604
24	47,45	52,55	0,0656
25	48,65	51,35	0,0666
34	55,63	44,37	0,0697
44	60,16	39,84	0,0697
70	70,54	29,46	0,0730
90	75,21	24,79	0,0735
96	87,33	12,67	0,1054

Reaktionsablaufes hervorgerufen wird. Wieweit der kleinen Unstetigkeit nach 44 Proz. Umsatz eine reale Bedeutung zukommt, soll vorläufig nicht entschieden werden.

Zusammenfassung.

In Tabelle V sind vergleichend die typischen Reaktionsmerkmale der untersuchten Zellulosematerialien verschiedener Vorbehandlung und verschiedener Struktur zusammengestellt. Der Verlauf der Reaktion Zellulose-HCl läßt sich in allen Fällen bis mindestens 40 Proz. Gesamtumsatz durch die einfache Gleichung:

$$K = {}^1/_2\sqrt{t} \ln a/(a - x)$$

wiedergeben, wobei nur die gemahlene Ramie, das Produkt, dessen Kristallgitter deformiert ist, eine merklich höhere Reaktionskonstante aufweist. Die Art des Kristallgitters der Zellulose (natürliche Zellulose oder Hydratzellulose) erweist sich somit als praktisch unwesentlich für die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes, erst die Deformation, beziehungsweise Zerstörung des Gitters macht sich durch den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar.

Die Gitterverhältnisse der Zellulose, kristallin oder amorph, stehen dagegen in keinem Zusammenhang mit der Größe des Gebietes der Gültigkeit der mehrfach erwähnten Reaktionsgleichung

Tabelle V.

Vergleich der Einwirkung von flüssigem HCl auf Zellulose verschiedener Vorbehandlung.

Material	Röntgendiagramm	Reaktionskonstante K		Nach HCl-Einwirkung in Wasser kolloid dispergierbare Zellulose in Proz.
		Größe	Geltungsbereich bis Proz.-Umsatz	
Ramie unbehandelt	natürl. Zellulose	0,058	66	0
Ramie gemahlen	amorph	0,103	58	25
Ramie gemahlen und rekrist.	Hydratzellulose	0,060	40	8
Zellstoff zu Viskose gelöst und versponnen	Hydratzellulose	0,070	42	7
Ramie merzerisiert	Hydratzellulose	0,061	44	
		0,069	75	0

und mit der plötzlichen Änderung der Reaktionsbedingungen im Verlaufe des HCl-Abbaues. Während die Reaktionsgleichung normalerweise bis 60—70 Proz. Gesamtumsatz gilt, läßt sie sich beim rekristallisierten Mahlprodukt und bei der Kunstfaser nur bis ca. 40 Proz. Umsatz anwenden. In diesen beiden Fällen müssen die Reaktionsverhältnisse, d. h. muß der strukturelle Aufbau der Zellulose eine entscheidende Änderung erfahren haben, derzufolge der erneute Reaktionsanstieg früher erfolgt. Worin diese Änderungen der Struktur bestehen, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben.

Es ist anzunehmen, daß beim Überschreiten einer gewissen Dicke der in HCl unlöslichen Reaktionsschicht die statischen Verhältnisse der Micelle oder anderer Strukturelemente so weit gestört werden, daß ihr morphologischer Aufbau zusammenbricht. Infolge eines derartigen Zusammenbruches und damit Auseinanderfallen der gebildeten Schichten des in HCl unlöslichen Reaktionsproduktes gelangt HCl erneut ungehindert an den Reaktionsort, was die beobachtete erneute Reaktionsbeschleunigung zur Folge hat. Operationen, wie Rekristallisation (Erhitzen in Wasser) des Mahlproduktes oder Auflösen zu Viskose und Verspinnen bewirken eine weitgehende Schwächung, beziehungsweise teilweise Zerstörung der ursprünglichen Struktur, so daß der Zusammenbruch bestimmter Strukturelemente der Zellulose während der HCl-Reaktion früher erfolgen muß.

* * *

Herrn Professor Dr. K. Heß bin ich für Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Diskussionsbemerkungen:

Löbering: Sie haben wohl bis zum erneuten Anstieg den Verlauf Ihrer Reaktionskurven errechnen können. Es würde interessieren, ob im weiteren Verfolg ebenfalls ein Reaktionsablauf nach der 1. Ordnung resultieren würde — allerdings unter Fortfall des „Struktur- oder Diffusionsgliedes", wie man wohl den jeweils konstanten Ausdruck $1/t$ bezeichnen könnte.

Ulmann: Der zweite Teil läßt sich schwer errechnen, weil man nicht weiß, welche Konzentrationen man einsetzen soll.

Erbring: Die vom Vortragenden nach einem bestimmten Umsatzgrad bei Zellulose festgestellten

sprunghaften Änderungen des Abbauverlaufes stehen in einer gewissen Parallele zu Erscheinungen, die man bei Aufnahme der Kinetik des Lösungsvorganges bei Zellulose, ihren Derivaten, sowie anderen hochmolekularen Substanzen mitunter beobachtet. Da es sich in diesen Fällen zumeist um sogenannte Mischkörper handelt, so nimmt der zeitliche Auflösungsvorgang gleichfalls oft einen sprunghaften Verlauf. Die zunächst in Lösung gehenden niedermolekularen Anteile werden vom Restkörper adsorbiert, bewirken eine Auflockerung seiner morphologischen Struktur und endlich eine gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit (Autopeptisation). Die Folge ist ein Wendepunkt in der Lösungskurve, ähnlich den hier beschriebenen. Ein Unterschied besteht nur insofern, als bei der kinetischen Verfolgung des Abbauverlaufes der Zellulose die entstehenden Reaktionsprodukte in dem wässerigen Lösungsmittel unlöslich sind.

Ulmann: Der Vergleich paßt nicht gut, weil die Reaktionsprodukte der Reaktion Zellulose—HCl flüssig unlöslich in flüssigem HCl sind. Das Auftreten der Unstetigkeit der Reaktion kann wie gesagt damit erklärt werden, daß die Diffusion von HCl an den Reaktionsort im Verlauf der Reaktion immer langsamer vor sich geht, bis das Reaktionsprodukt anscheinend Spalten oder Risse bekommt, durch die HCl erneut schnell an den Reaktionsort gelangt.

Lieser: Würden Sie dagegen sein, die sich bildende Additionsverbindung 3 HCl:2 Glukose als micellar anzusehen? Das Verhältnis 3:2 würde im Hinblick auf das Verhältnis Oberfläche: Inhalt hierzu passen.

Ulmann: Da kann man nichts dafür und nichts dagegen sagen.

Heß: Doch, man muß dagegen erwidern, daß wir ja die Produkte völlig umgesetzt haben. Da kann es sich doch nicht mehr um micellare Gebilde handeln! Wir haben 52 Proz. Reduktionsvermögen des Reaktionsproduktes.

Löbering: Die Reaktion ist ja hier schon viel weiter fortgeschritten, so daß hochpolymere Anteile überhaupt nicht mehr vorhanden sind.

Ostwald: Ich möchte fragen, wieviel kolloide Lösungsanteile Sie finden.

Ulmann: Etwa 25 Proz. geht in Lösung. Dieses gibt nach Eindampfen ein Produkt, das das Röntgendiagramm der Hydratzellulose zeigt, womit erwiesen wird, daß das in Lösung gegangene noch Zellulose ist.

Aus der Kolloidabteilung des Phys ikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Der kolloidchemische Zustand spinnbarer Lösungen.

Von H. Erbring (Leipzig). (Eingegangen am 28. November 1941)

Neben der wissenschaftlichen Erforschung des Reaktionsmechanismus der Zellulose, ihrer molekularen wie übermolekularen Struktur, des Vorgangs der Fadengewinnung in bezug auf Fällungsmethoden und mechanische Vorrichtungen sowie der strukturellen und deformationsmechanischen Untersuchungen des Fadens in den verschiedenen Zuständen spielt für die wissenschaftliche wie technische Erforschung des Spinnprozesses auch der chemische und physikalische Zustand der Spinnlösung eine wichtige Rolle. Es ist seit langem bekannt, daß eine Spinnlösung besondere Kennzeichen besitzen muß, um Kunstfasern mit guten textilen Eigenschaften zu liefern. Befaßt sich doch ein wesentliches Teilgebiet der Praxis der Kunstfasererzeugung allein mit dieser Aufgabe. Die verschiedenen Vorgänge beim Viskoseverfahren, wie Vorreife, Auflösungsmechanismus, Nachreife u. a., stellen letzten Endes gleichzeitig auch Reaktionen dar mit dem Ziel, die Zelluloselösung in einen Zustand zu überführen, der Vorbedingung ist für Brauchbarkeit und Güte des angestrebten Fadens.

Welcher Art sind nun die Eigenschaften, die an eine Spinnlösung gestellt werden müssen? Eine wesentliche Eigenschaft der Lösung, die in der Regel erst die Möglichkeit zum Verspinnen gibt, ist die Fähigkeit, sich zu flüssigen Fäden ausziehen zu lassen. Hat der Fadenstrahl die Düse verlassen, so wird er durch geeignete Maßnahmen je nach Art des betrachteten Verfahrens verjüngt und fixiert, d. h. z. B. der flüssige Viskosefaden in den festen Hydratzellulosefaden überführt. Der flüssig gesponnene Faden stellt daher das erste Stadium des anschließend stabilisierten festen Fadens dar.

Diese Eigenschaft der Lösungen, nämlich die Fähigkeit, sich zu flüssigen Fäden ausziehen zu lassen, ist im wissenschaftlichen Schrifttum als „Spinnbarkeit" oder „Spinnfähigkeit" bezeichnet worden[1]). Man wollte damit zum Ausdruck bringen, daß es sich bei dieser Erscheinung um eine Lösungseigenschaft handelt, die auch für den eigentlichen Spinnprozeß von Bedeutung sein

[1]) W. Weltziehn, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseiden (Leipzig 1930), 172; O. Faust, Kolloid-Z. **61**, 257 (1932); J. Jochims, Kolloid-Z. **61**, 250 (1932); H. Erbring, Kolloid-Z. **77**, 213 (1936).

kann[2]). Je feiner ein Flüssigkeitsfaden sich ausziehen läßt, ohne abzureißen, um so geeigneter erscheint die Lösung im allgemeinen auch für den technischen Gebrauch[3]). Nicht zu verwechseln ist diese Eigenschaft mit dem Begriff der technischen Verspinnbarkeit, worunter man bekanntlich die spinntechnische Eignung der Lösung insgesamt versteht (d. h. unter Einbeziehung des Fällungsvorgangs usw.). Es sei in diesem Zusammenhang hervorgehoben, daß es dementsprechend Lösungen gibt, die sich zwar gut zu flüssigen Fäden ausziehen lassen, spinntechnisch jedoch ohne Interesse sind. Wenn im folgenden von spinnbaren Lösungen die Rede ist, so soll darunter stets diese allgemeinere Lösungseigenschaft, d. h. die Fadenziehbarkeit, verstanden werden.

Ein solches Fadenziehen, das übrigens bei chemisch sehr verschiedenartigen Lösungen angetroffen wird, läßt sich nun zurückführen auf einen besonders gekennzeichneten, physikalisch-chemischen Zustand dieser Lösungen. Wir treffen bei diesen Lösungen eine Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften an, die wir bei normalen, d. h. echten niedermolekularen Lösungen nicht vorfinden. Im folgenden soll in einem kurzen Überblick hierüber berichtet werden.

Zunächst erscheint die Feststellung von wesentlicher Bedeutung, daß die von uns untersuchten Spinnlösungen sich wie nicht-Newtonsche Flüssigkeiten verhalten. Sie zeigen Strukturviskosität. Damit kommt bereits zum Ausdruck, daß es sich bei Spinnlösungen um Lösungen mit kolloiden Eigenschaften handelt. Tatsächlich ist auch gerade der Chemismus des Viskose-, des Kupfer- wie des Kaseinverfahrens ein Schulbeispiel für die Überlagerung von chemischen und kolloidchemischen Vorgängen, wobei die letzteren in bezug auf Herbeiführung des für die Verspinnbarkeit erforderlichen Lösungszustandes der Substanz die wichtigeren sind. In Fig. 1 sehen wir den prinzipiellen Verlauf eines solchen strukturviskosen Fließens bei Viskose[4]), wie sich dies in der bekannten Abweichung vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bei kleinen Fließgeschwindigkeiten bemerkbar macht. Auf der Ordinate ist die Fließgeschwindigkeit, auf der Abszisse der Druck aufgetragen. Das Durchhängen der Kurve ist ein Maß für die Abweichung vom Newtonschen Strömungsgesetz. Trägt man das mittlere

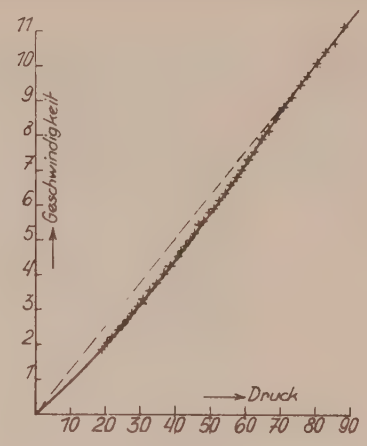


Fig. 1

Geschwindigkeitsgefälle gegen die Schubspannung auf[5]), so erhält man eine Darstellung wie in Fig. 2. In dieser Figur werden die Fließkurven bei verschiedenen Konzentrationen von Viskose aus Fichtenzellstoff gezeigt.

Während sich die bisher beschriebenen Effekte auf das Fließen der Spinnlösung (z. B. der Viskoselösung) durch Kapillaren beziehen, zeigt die Fig. 3 die Verhältnisse, die beim Ausfließen der Lösung aus der Düse beobachtet werden[6]). Die η-Werte sind als Funktion des Geschwindigkeitsgefälles im doppeltlogarithmischen Maßstab aufgetragen. Die drei Geraden entsprechen drei Viskosen verschiedener Zähigkeit. Wir erkennen, daß auch unter den in der Spinndüse herrschenden Druck- und Strömungsbedingungen Viskose strukturviskos fließt.

Bei näherer Analyse der dem Auftreten von Strukturviskosität zugrunde liegenden Faktoren wurde festgestellt, daß wir bei spinnbaren Lösungen in der Regel zwei Anteile berücksichtigen müssen, die summarisch den beschriebenen Effekt ergeben. Wir treffen hier auf einen „mechanisch labilen" und „mechanisch stabilen" Strukturanteil. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung, wie sie in der Lösungsthixotropie vorliegt[7]). Die nächste Fig. 4 zeigt z. B. die Aufteilung in diese beiden Strukturanteile an einer Eiweiß-Kalziumsalz-Lösung, die in ausgesprochenem Maße fadenziehende Eigenschaften besitzt[8]). Die Ordinate gibt die Viskosi-

[2]) A. Zart in „Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie", Bd. II (Leipzig 1935), 265.
[3]) O. Faust, Kunstseide (Dresden und Leipzig 1931), 27.
[4]) T. Mukayama, Kolloid-Z. **41**, 62 (1927).
[5]) W. Philippoff und H. E. Krüger, Kolloid-Z. **88**, 219 (1939).
[6]) H. L. Bredée und I. de Booys, Kolloid-Z. **96**, 24 (1941).
[7]) Wo. Ostwald und W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
[8]) H. Erbring, Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).

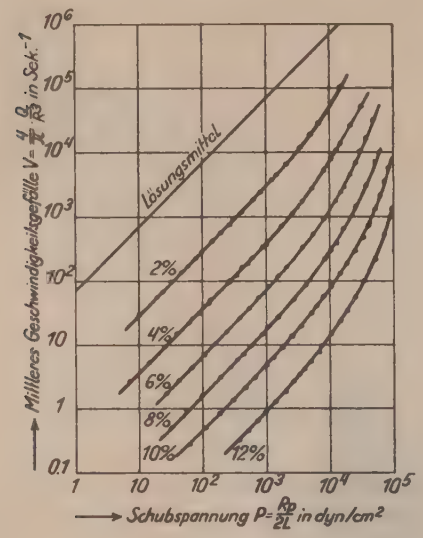


Fig. 2

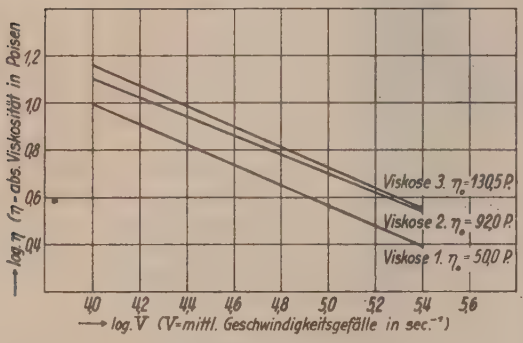


Fig. 3

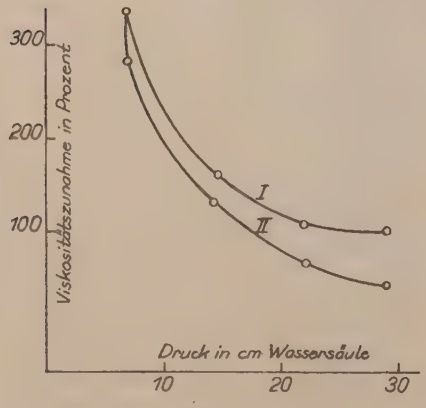


Fig. 4

tätszunahme in Prozenten, die Abszisse den Druck an. Die obere Kurve entspricht hierbei einer Meßreihe bei abnehmenden, die untere bei ansteigenden Fließgeschwindigkeiten. Die Divergenz beider Kurven ist ein Maß für die Intensität der Struktur, die, wie ersichtlich, auch bei mehrmaliger mechanischer Beanspruchung der Lösung durchaus erhalten bleibt. Auch bei Viskose- und Kuproxamzelluloselösungen treffen wir die gleiche Erscheinung an.

Die bisher beschriebenen Eigenschaften spinnbarer Lösungen sind somit eng verknüpft mit einem Lösungszustand, der durch das Vorliegen übermolekularer Strukturelemente bestimmt wird. Es sei erwähnt, daß es sich bei Spinnlösungen ja nicht um Lösungen extremer Verdünnung handelt. Die in der Lösung vorliegende kinetisch-statistische übermolekulare Struktur der gelösten Substanz steht in Beziehung zu einer weiteren Eigenschaft dieser Lösungen.

Bereits vor einiger Zeit ist der Hinweis gemacht worden[9]), daß von einem bestimmten Reifegrad ab in Viskoselösungen elastische Eigenschaften auftreten. Wir haben diese Erscheinung nachgeprüft und konnten sie bestätigen. Zu den Messungen wurde ein modifizierter Couette-Apparat benutzt. Die Messung selbst wurde in der Weise ausgeführt, daß die durch den strukturelastischen Anteil bedingte zusätzliche Dämpfung der Torsionsschwingung des inneren Zylinders ermittelt wurde, die zum Unterschied gegenüber normalen Flüssigkeiten, wie Wasser oder Glyzerin, hier nicht konstant verläuft[10]). Im Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht auch die hierbei beobachtete Zunahme der $v \cdot \alpha$-Werte (Produkt aus Umlaufsgeschwindigkeit mal Ablenkung) bei kleinen Umdrehungsgeschwindigkeiten des äußeren Zylinders (Strukturviskosität). In der Fig. 5 sind diese Verhältnisse für eine spinn-

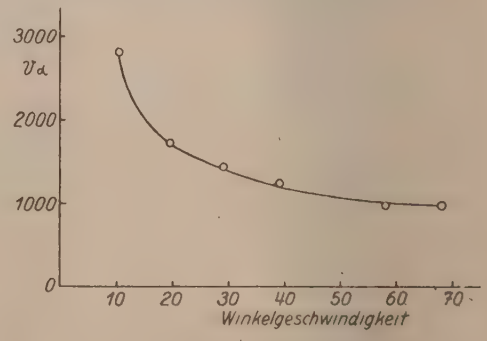


Fig. 5

[9]) R. Herzog, Kolloid-Z. 39, 256 (1926).
[10]) Unveröffentlichte Versuche von S. Broese.

reife Viskose dargestellt. Auf der Ordinate sind $v \cdot \alpha$-Werte auf der Abszisse die Winkelgeschwindigkeiten in Bogengraden pro sec aufgetragen.

Auch mit Hilfe einer anderen Methode läßt sich das Auftreten elastischer Kräfte nachweisen, und zwar durch Messung der differentialen Fließgeschwindigkeit in einem engen Kapillarrohr. Die Fig. 6 zeigt als Beispiel eine solche Messung an

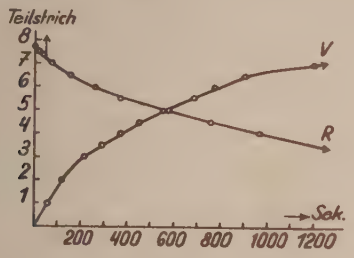


Fig. 6

Schwefelschmelzen[11]), die, wie hervorgehoben sei, bei bestimmten Temperaturen ebenfalls spinnbar sind[12]). Auf der Abszisse ist die Beobachtungszeit, auf der Ordinate die differentiale Fließgeschwindigkeit aufgetragen. Ohne Scher- oder Fließelastizität würde die Kurve *V* eine Gerade darstellen und der elastische Rückfluß *R* nicht vorhanden sein.

Ein weiteres Kennzeichen spinnbarer Sole ist die Erscheinung, daß die in der Lösung vorhandenen Moleküle in der Regel eine stäbchenförmige Gestalt aufweisen[13]). Die spätere stereometrische Form des Fadens ist im Einzelmolekül damit gleichsam bereits vorgebildet[14]). Diese Vorstellung geht indessen nicht so weit, daß etwa jede Lösung mit Fadenmolekülen auch spinnbar sein müsse. Hierzu müssen noch weitere Lösungseigenschaften, wie z. B. die bisher beschriebenen, hinzutreten. Beim Ausströmen oder -ziehen der Spinnlösung aus der Kapillare oder Düse treten daher zumeist — wenn man von einigen Sonderfällen absieht — schon im flüssigen Faden gewisse Orientierungserscheinungen auf[15]), die während der Weiterverarbeitung durch entsprechende Maßnahmen fixiert und verstärkt werden. Die Fig. 7 zeigt z. B. einen aus der Düse gedrückten Faden einer Spinnlösung bei Betrachtung zwischen zwei Polaroidfiltern. Man erkennt aus der Doppelbrechung die angezeigte Ordnung der gelösten Teilchen im Sinne der Strömungsrichtung. Daß in Lösungen mit anisodiametrischen Teilchen Strömungsdoppelbrechung beobachtet wird, ist eine seit langem bekannte Erscheinung.

Fig. 7

So wurde z. B. auch in Lösungen von Nitrat- und Azetatzellulose sowie von Zelluloseäthern Strömungsdoppelbrechung festgestellt[16]), wenn man die Lösungen in dünner Schicht zwischen konzentrisch angeordnete Zylinder bringt, von denen der eine rotiert, und sie so einer starken scherenden Kraft aussetzt. Auch beim gewöhnlichen Strömen durch Kapillaren kann man gelegentlich derartige Doppelbrechungseffekte beobachten, wie z. B. an Lösungen von Quecksilbersulfosalizylsäure[17]). Letztere Lösungen sind bekanntlich gleichfalls ausgeprägt fadenziehend[18]).

Haben wir damit einige Eigenschaften der Lösungen aufgeführt, die wir mit ihrem Spinnzustand in Zusammenhang bringen können, so erhebt sich jetzt die Frage, wie und ob dieser Zustand bewußt angestrebt werden kann, d. h. ob diese Eigenschaften, die die Spinnlösung charakterisieren, verstärkt und damit auch die Spinnbarkeit selbst verbessert werden kann. Eigene durchgeführte Spinnversuche haben hierzu folgendes Bild ergeben: Der Spinnzustand wird durchschritten im Verlaufe stetiger Änderungen der Lösungen in Richtung einer Koagulation oder Gelatinierung. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, diese Strukturänderungen einer „Entmischung" gleichzusetzen („innere Zustandsänderungen" der Lösung), die demgemäß nicht mit dem Auftreten zweier mikro- oder makroskopischer Phasen verknüpft ist. Im Verlaufe solcher Änderungen gehen Änderungen der Solvatation, Assoziation, Verkettung von Molekülen oder Übermolekülen zu Schwärmen, Netzen od. dgl. einher, wobei in bestimmten Vorstufen der Fällung, Koagulation oder Gelatinierung die Lösung spinnbar wird. Wir möchten diesen Fall

[11]) Wo. Ostwald und H. Malß, Kolloid-Z. **63**, 307 (1933).
[12]) K. Sakurada und H. Erbring, Kolloid-Z. **72**, 129 (1935).
[13]) F. H. Müller, Physik. Z. **42**, 123 (1941).
[14]) O. Faust, Kolloid-Z. **61**, 257 (1932).
[15]) F. H. Müller, loc. cit.; H. Erbring, Kolloid-Z. **82**, 132 (1938).
[16]) Siehe z. B. R. Signer, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 257 (1930).
[17]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **83**, 163 (1938).
[18]) H. Erbring, Kolloid-Beih. **44**, 179 (1936).

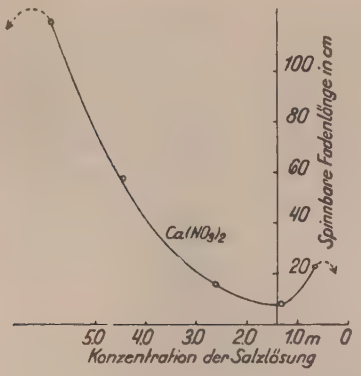


Fig. 8

der Schaffung in dieser Beziehung ausgezeichneter Lösungszustände an Hand der Fig. 8 näher erläutern. Die Fig. 8 bringt Spinnversuche an einer Gelatine-Kalziumsalz-Lösung. Die Versuche sind einerseits in der Weise durchgeführt worden, daß mittels einer geeigneten Apparatur Fäden aus der Lösung gezogen wurden, andererseits die Lösung durch Kapillardüsen gedrückt wurde. In beiden Fällen wurden die Fadenlängen ermittelt. Wir beobachten, daß, ausgehend von einem bestimmten Minimumwert, die Fadenlänge mit Änderung der Salzkonzentration zunimmt. Erhöhung der Salzkonzentration bedeutet in diesem Falle Koagulation, die bei der verwendeten hohen Gelatinekonzentration in Form der Gelbildung auftritt. Andererseits tritt bei Unterschreitung der für die Verflüssigung erforderlichen Salzkonzentration ebenfalls Gelbildung ein, als Folge zunehmender Viskositätserhöhung.

Der veränderliche Grad der Spinnbarkeit ist jedoch nicht etwa nur auf eine Änderung der Viskosität zurückzuführen, wie man zunächst geneigt ist anzunehmen. Wohl ist es zwar zutreffend, daß eine Spinnlösung eine gewisse Zähigkeit besitzen muß, wie dies allgemein bekannt ist. Doch läuft diese Eigenschaft, wie an mehreren Beispielen gezeigt werden konnte, nicht parallel mit der Länge des gesponnenen flüssigen Fadens. Dies geht auch aus der Tatsache hervor, daß man aus einem Gel keinen Faden mehr spinnen kann. Auch die nächste Fig. 9 legt es nahe, dieser Größe keinen überbestimmenden Einfluß beizumessen. Es werden hier Versuche an Celluloseazetatlösungen gezeigt, und zwar einerseits die Viskositätskonzentrations- und andererseits die Spinnkonzentrationskurven[19]). Trotz Zunahme der Viskosität nimmt die Fadenlänge ab.

[19]) F. Ohl, Kolloid-Z. 62, 86 (1933).

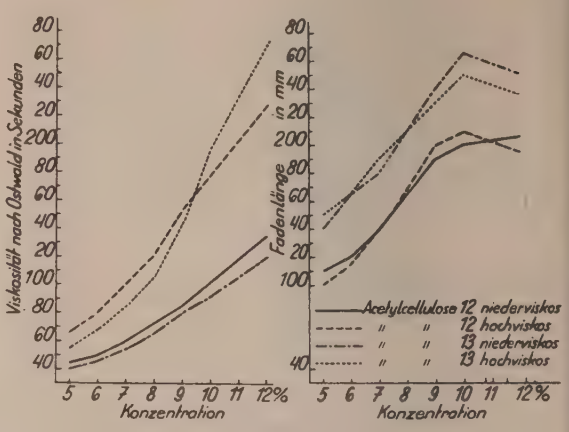


Fig. 9

Ein besonderes Beispiel für das Durchlaufen verschiedener Lösungszustände ist übrigens auch die Herstellung und Behandlung der Viskoselösung selbst bis zum Zustand ihrer Verarbeitung. Auch in diesem Falle können wir die kolloidchemischen, zwar sekundären, aber für die Technik bestimmenden Lösungsänderungen als einen Koagulations- oder Entmischungsverlauf auffassen. Erst nach einem bestimmten Alter, d. h. von einem bestimmten „Entmischungszustand" ab, ist die Spinnlösung für die Weiterverarbeitung geeignet. Gerade in diesem Zustand aber besitzt sie die bisher von uns hervorgehobenen Eigenschaften.

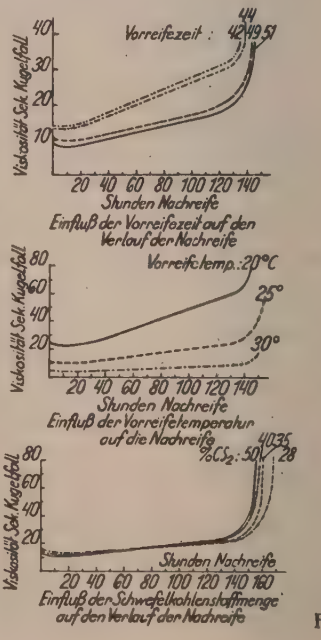

Vorreifezeit: 44 42 49 51
Viskosität Sek. Kugelfall
20 40 60 80 100 120 140
Stunden Nachreife
Einfluß der Vorreifezeit auf den Verlauf der Nachreife
Vorreifetemp.: 20°C
25°
30°
Einfluß der Vorreifetemperatur auf die Nachreife
%CS2: 50 40 35 28
Stunden Nachreife
20 40 60 80 100 120 140 160
Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge auf den Verlauf der Nachreife

Fig. 10

In der Fig. 10 sehen wir diese zeitlichen Änderungen des Lösungszustandes der Viskose in Abhängigkeit von einigen Faktoren, wie Vorreifezeit, Temperatur der Vorreife und CS_2-Konzentration[20]).

In der Fig. 11 verfolgen wir diesen zeitlichen Verlauf optisch[21]). Es sind hier die Trübungsgrade gegen die Konzentration aufgetragen. Die untere Gerade bezieht sich auf den Trübungsverlauf unmittelbar nach Herstellung der Lösungen. Wir erkennen, wie mit dem Alter eine Trübungszunahme beobachtet wird (obere Maximumkurve).

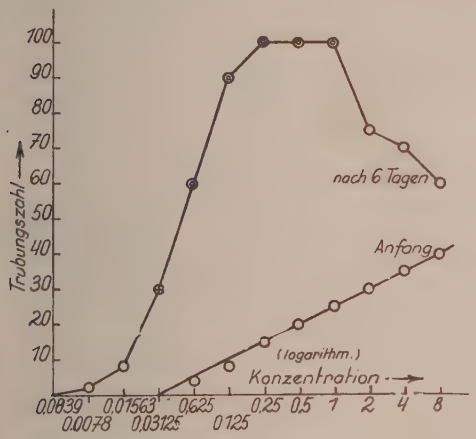


Fig. 11

Die Herbeiführung eines besonderen Spinnzustandes spielt auch bei Lösungen von Azetatzellulose eine gewisse Rolle. Es ist bekannt, daß durch Zugabe einer geringen Menge eines Nichtlösers zu einer Lösung von Azetatzellulose die Spinnbarkeit verbessert werden kann. Das bedeutet, wenn es sich um stark entassoziierende Lösungsmittel handelt, gleichfalls eine Änderung im Sinne einer Koagulation bzw. Assoziation, wie durch Messung der dielektrischen Polarisation von Azetylzellulose in Azeton bei Zufügung von Methylalkohol gezeigt werden konnte[22]).

Zum Schluß sei noch kurz auf die Spinneigenschaften von Schwefelschmelzen hingewiesen. Je nach der Temperatur, auf die die Schmelze erhitzt wird, erhält man Fäden verschiedener Eigenschaften[23]). Es sei erwähnt, daß auch Schwefelschmelzen Strukturviskosität zeigen, daß sie gleichfalls elastische Eigenschaften besitzen, und daß man in ihnen lange Schwefelketten anzunehmen hat („Fadenschwefel"), wie Röntgenaufnahmen bestätigen. Daher tritt auch während des Dehnens im Faden Doppelbrechung auf. Die Fäden erweisen sich als hochelastisch. Streckt man die Fäden extrem schnell, so nehmen sie beachtliche Festigkeiten an, wie z. B. 11,2 kg/qmm. Diese hohe Festigkeit steht im Einklang mit der Existenz fester Bindungen in Richtung der Faser. Aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Schwefeldampfes kann man für die Trennungswärme der S—S-Bindung 15—17000 cal entnehmen. Wenn die gleiche Bindungsart auch in den Schwefelfäden vorliegt, so würden die beobachteten hohen Werte verständlich erscheinen[24]).

Zusammenfassung.

Es werden einige Eigenschaften aufgezählt, die wir bei spinnbaren oder fadenziehenden Lösungen antreffen. Das Vorhandensein von Strukturviskosität und von elastischen Eigenschaften sowie ein Vorliegen von Fadenmolekülen oder solchen, die sich unter dem Einfluß wirksamer Zug- oder Druckkräfte leicht deformieren, steht mit dem Spinnzustand einer Lösung in Zusammenhang. Dieser Zustand wird durchschritten im Verlaufe von Zustandsänderungen der Lösung (wie Koagulation oder Gelbildung). Er läßt sich herbeiführen durch Maßnahmen, die allgemein in Richtung der Erzeugung oder Verstärkung der übermolekularen Struktur des gelösten Stoffes zu erblicken sind.

An einigen speziellen Beispielen werden diese Verhältnisse näher beschrieben.

Diskussionsbemerkungen:

Löbering: Auch hier hat somit die kolloide Größenordnung die besondere Erscheinung hervorgerufen. Es scheint also weniger das Molekül als vielmehr das übermolekulare Bauprinzip für das Fadenziehvermögen verantwortlich zu sein.

Ulmann: Ist es notwendig für die Spinnbarkeit, daß Fadenmoleküle vorhanden sind?

Erbring: Entweder Fadenmoleküle oder solche Struktureinheiten, die unter dem Einfluß wirksamer Zug- oder Druckkräfte sich leicht deformieren und orientieren, scheinen für das Auftreten fadenziehender Eigenschaften besonders günstig zu sein. Ausnahmen hiervon hat man versucht, durch Annahme einer Aneinanderreihung von Molekülen durch starke zwischenmolekulare Kräfte zu erklären. Trotzdem bestehen aber offensichtliche Abweichungen von einer solchen Verknüpfung von Fadenziehen und Teilchenform. Man kommt daher weiter, wenn man einen allgemeineren Gesichtspunkt, wie das Vorliegen bestimmter Lösungsstrukturen, in den Vordergrund

[20]) A. Lottermoser und Wultsch, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).
[21]) T. Mukoyama, Kolloid-Z. 41, 158 (1927).
[22]) H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. 96, 338 (1941).
[23]) K. Sakurada und H. Erbring, Kolloid-Z. 72, 129 (1935).
[24]) K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940), 49.

stellt, die wie ausgeführt bei erzwungenen Zustandsänderungen durchschritten werden können, so bei zunehmender Teilchenaggregierung, Teilchenvernetzung und anderen. Unter diesem Gesichtspunkt ist das Auftreten eines Maximums der Spinnbarkeit an Lösungen von Polyvinylalkohol in Glykol bei Temperaturerniedrigung von besonderem Interesse. Diese Lösungen zeigen nämlich nur in einem mittleren Temperaturgebiet Spinnbarkeit.

Lieser: Bezieht sich das eben Gesagte auf alle spinnbaren Lösungen und würden sich hierbei Schwierigkeiten bei Superpolyamiden ergeben? Ferner bezieht sich Ihre Auffassung auch auf die Herstellung des Fadens oder nur auf die Eigenschaft der Lösung?

Erbring: Das eben Gesagte bezieht sich auf den Zustand der Lösung. Je nach Art und Eigenschaft der betrachteten Substanz können jedoch auch Schmelzen eingeschlossen werden, wie ja am Beispiel der Schwefelfäden gezeigt wurde. Immer handelt es sich also um noch flüssige Fäden. Ein Studium der Eigenschaften von Spinnlösungen ist aber, wie bereits von verschiedener Seite hervorgehoben wurde, für die Analyse der Fadenentstehung, insbesondere in der ersten Phase, ebenso von Wichtigkeit wie die Fragen, die sich mit einer Fixierung des Fadens und seinem Deformationsmechanismus nach Verlassen der Düse beschäftigen.

Lieser: Ich muß auch hier die Wichtigkeit des chemischen Zustandes betonen!

Ostwald: Die Spinnbarkeit oder das Fadenziehvermögen — es werden hier immer flüssige Systeme betrachtet — ist eine weitverbreitete kolloidchemische Eigenschaft. Sie geht, genau so wie etwa die Strukturviskosität, über die chemische Konstitution hinweg. Es sind die chemisch heterogensten Stoffe, die diese Eigenschaft zeigen können, also etwa Na-Silikat, Baumwollgelb, Eiweiß-Stoffe, Schwefelschmelzen, Polystyrol (Zuruf Ulmann: Stärke), jawohl, also sowohl Stoffe mit fadenförmigen, als auch solche mit korpuskularen Teilchen. Eine Lösung von Baumwollgelb zeigt je nach der Menge NaCl oder Na_2SO_4, die dem Farbstoff z. B. bei technischer Verwendung zugesetzt wird, starkes oder schwaches Fadenziehvermögen usw. Eine direkte Verknüpfung des Fadenziehvermögens mit der chemischen Konstitution ist allgemein unmöglich.

Löbering: So zeigen ja auch konzentrierte Glukoselösungen und -sirupe oft Fadenziehvermögen ebenso wie Zelluloselösungen, obwohl bei ersteren keine Fadenmoleküle vorliegen, im zweiten Falle aber dieselben Grundmoleküle zu langen Fadenmolekülen verknüpft sind.

Erbring: Zur Erklärung des Fadenziehens von Zuckersirupen kann man an eine Molekülvernetzung denken, wie dies von Schofield und Scott Blair (Kolloid-Z. 79, 308, 1937) bei Spinnversuchen an derartigen Systemen vorgeschlagen worden ist.

Löbering: Die Frage des Vorhandenseins von langkettigen Molekülen ist also wohl erst eine Frage zweiten Ranges.

Hubert: Ich schlage vor, für das untersuchte Phänomen nicht Spinnbarkeit, sondern Fadenziehbarkeit zu sagen. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß Fadenziehbarkeit und technische Spinnbarkeit etwas Verschiedenes ist; es gibt Flüssigkeiten mit Fadenziehbarkeit, die sich nicht verspinnen lassen, es gibt aber auch Lösungen mit ausgezeichneter technischer Verspinnbarkeit, die keinerlei Fadenziehbarkeit haben. Dazu kommt, daß die Fadenziehbarkeit, ausgedrückt in Länge des freihängenden Fadens, stark von kleinen Verunreinigungen abhängt, welche die Oberflächenbespannung beeinflussen.

Erbring: Unter Spinnbarkeit wird hier in Anlehnung an den im Schrifttum bereits von anderer Seite gemachten Vorschlag die Eigenschaft der Lösung verstanden, sich zu flüssigen Fäden ausspinnen zu lassen (Fadenziehvermögen). Es ist dieser Begriff nicht zu verwechseln mit dem der technischen Verspinnbarkeit. Eine Symbasie zwischen der Länge des gebildeten Fadens und der technischen Verspinnbarkeit der Lösung braucht nicht immer zu bestehen. Dagegen liegt es grundsätzlich nahe, einen Zusammenhang zwischen der Erzeugung flüssiger Fäden überhaupt und ihrer Fixiermöglichkeit anzunehmen, da ja der Faden zunächst im flüssigen Zustand angeliefert wird.

Lieser: Kann man die Spinnbarkeit von Viskoselösungen durch Zusätze ändern?

Löbering: Jawohl, man kann sie ändern. Aber dieses Fadenziehvermögen ist nicht immer gleichzusetzen mit den Eigenschaften der erhaltenen Textilfäden. Es kommen durch die Fällungsbedingungen eine Reihe zum Teil noch nicht überblickbarer Einflüsse hinzu. Das Vermögen, im flüssigen Zustande Fäden ziehen zu können, hat jedoch insofern eine Bedeutung für den fertigen künstlichen Faden, als oft durch das Fadenziehvermögen erst die Möglichkeit für ein technisches Spinnen geschaffen ist.

Kießig: Es ist interessant, daß Seifenlösungen kein Fadenziehvermögen besitzen.

Erbring: Es sei allerdings erwähnt, daß fettsaure Salze des Aluminiums in organischen Lösungsmitteln, bei mittleren Gliedern, fadenziehende Eigenschaften zeigen können.

Die übermolekulare Struktur der Zellulose.[1])

Von O. Kratky (Berlin-Dahlem). (Eingegangnn am 4. Januar 1942)

Aus Untersuchungen gemeinsam mit B. Baule, A. Sekora und R. Treer.

Zusammenfassung.

1. Die verschiedenen Auffassungen über den Dispergierungszustand der Zellulose in Xanthogenatlösungen werden besprochen. Nach eigenen röntgenographischen Studien ist anzunehmen, daß die im technischen Prozeß nach dem Xantho-

[1]) Da der Vortrag im wesentlichen mit einem auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft kürzlich gehaltenen übereinstimmt [vgl. Kolloid-Z. 96, 301 (1941)] wird von einer neuerlichen Wiedergabe abgesehen und nur die damals gegebene Zusammenfassung nochmals abgedruckt.

genieren noch teilweise vorhandenen Alkali-Zellulose-Mizellen bei der nun folgenden Auflösung in Lauge entweder ganz zerfallen oder zumindest in stark gestörte Fransenmizellen übergehen.

2. Das Bauprinzip der übermolekularen Struktur von wiedergefällter Zellulose wird verständlich, wenn man, von der Annahme einer molekularen Lösung bzw. gelöster Fransenmizellen ausgehend, sich die Vorgänge bei der Fällung vergegenwärtigt. Man muß dabei charakteristische Eigenschaften der Fadenmoleküle — bzw. der Fransen der gelösten Mizellen — im Auge behalten: die innere Beweglichkeit und die Kristallisationstendenz. Man gelangt so zur Vorstellung, daß die kristallinen Bereiche durch gemeinsame Fadenmoleküle verhängt sind. In den Zwischengebieten bilden sich amorphe Bereiche aus.

3. Es wird gezeigt, daß die Ordnungsvorgänge bei der Deformation von Hermans'schen Hydratzellulosefäden in verschiedenen Quellungszuständen (trocken, wiedergequollen, frisch gefällt und als Xanthogenat) annähernd quantitativ gedeutet werden können, wenn man Mizellen mit blättchenförmiger Gestalt zugrunde legt und eine gleichmäßige — affine — Verzerrung des die Mizellen umgebenden Raumes annimmt. Die blättchenförmige Gestalt der Mizellen ist auf unabhängigem Wege durch Walzversuche nachweisbar.

4. Die Verhängung der Mizellen durch amorphe Zwischenbereiche bedingt, wegen der begrenzten Streckbarkeit derselben, eine bestimmte Grenze der Dehnbarkeit des Fadens, die aus dem Bilde der Netzstruktur richtig abschätzbar ist. Das Ausquetschen von Wasser bei der Dehnung frisch gefällter, gequollener Fäden ist darauf zurückzuführen, daß die verbindenden hochgequollenen Zwischenbereiche gestreckt werden. Die Annahme der affinen Verzerrung, angewendet auf ein System, in welchem blättchenförmige Mizellen eine Netzstruktur bilden, läßt also die Vorgänge der Orientierung bei der Deformation teils quantitativ verstehen — Orientierungsgeschwindigkeit sowie Unterschied im Orientierungsverlauf für Blättchen- und Seitenebene — teils ermöglicht es eine Abschätzung — Grenze der Dehnbarkeit — und teils vermittelt es ein qualitatives Verständnis — Ausquetschen von Wasser.

5. Die Kleinwinkelstreuung, ein Hilfsmittel, das grundsätzlich zur Ermittlung einer Statistik von Mizellgrößen geeignet ist, wird dazu verwendet, die blättchenförmige Gestalt der Mizellen, d. h. den Unterschied in den verschiedenen Dimensionen normal zur Längsrichtung nachzuweisen.

6. Bringt man eine Flüssigkeit in die Intermizellarräume ein, die gleiche Elektronendichte wie die Zellulose hat, so verschwindet die Kleinwinkelstreuung. Man hat damit eine Methode zur Bestimmung von Elektronendichten zur Hand, die z. B. zur Feststellung des Metallgehaltes einer Alkalizellulose von Interesse sein kann.

Diskussionsbemerkungen:

Schramek: Wir können uns heute alle möglichen Bilder machen über den Xanthogenatzustand. Dabei spielt der Modellversuch eine große Rolle. Betrachten wir z. B. eine Natronzellulose aus regenerierter Faser, so kommen wir der Erklärung der Gitterveränderungen bei der Xanthogenierung wesentlich näher. Nehmen wir eine Regeneratfaser von guter Orientierung (Sedura) und lassen auf diese Faser 9,5proz. Natronlauge einwirken, und zwar ohne Spannung der Faser, so verschwinden die Interferenzen vollständig. Ist jedoch bei einer höheren Konzentration bereits das Gitter der Na-Cell I gebildet, so verschwinden in der Konzentration von 9,5proz. NaOH die Interferenzen nicht mehr. Zur Erklärung dieser Beobachtung nehmen wir an, daß beim Verschwinden der Interferenzen unter Einwirkung 9,5proz. Lauge ein lösungsähnlicher amorpher Zustand herrscht, also noch keine Lösung, sondern nur eine gewisse Unordnung im Gitter, die dann nicht eintreten kann, wenn die neue Form des Zellulosegitters (Na-Cell I) bereits gebildet wurde. Bringt man ein Präparat, das vollständig diagrammlos ist, in 3proz. Lauge oder in Wasser, so erhält man Diagramme einer gut orientierten Faser. Das besagt also, daß innerhalb des Gitters die Unordnung nicht so vollständig war, daß man von einer vollständig statistischen Unordnung sprechen kann.

Kratky: Dies ist durchaus denkbar. Die geordneten Bereiche können aus reinräumlichen Gründen solche Vorgänge überdauern. Sehr lange Moleküle werden dabei nicht durcheinander kommen. Ein gewisser Zusammenhang ist also da. Man kann den Zustand als eine sehr hohe Quellung auffassen.

Schramek: Dieser Zustand kann demnach nicht als Lösungszustand aufgefaßt werden. Die Präparate sind vielmehr ziemlich frei beweglich in der Lösung, verlieren aber den Faserverband nicht in 24 und 48 Stunden.

Kratky: Vielleicht gibt es wirklich eine Art Zwischenzustand. Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen wäre demnach kein Beweis für das Eintreten eines echten Lösungszustandes. Ich habe in meinem Vortrag diese Möglichkeit auch offen gelassen.

Heß: Wenn wir vorzüglich orientierte Ramie mit Stearinsäureestern substituieren, so ist hernach das Röntgenbild völlig verschwunden. Bei Verseifen aber erscheint wieder das scharfe Röntgenbild der Zellulose. Es kann also kein Durcheinander der Moleküle im Sinn der Herstellung einer Lösung geherrscht

haben. Daher haben auch wir die Auffassung, daß bei Kratky keine molekulare Dispersion vorliegt. Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen ist noch kein Beweis dafür.

Ostwald: Ein negativer Röntgenbefund ist sicherlich noch kein Beweis dafür, daß das betreffende Objekt sich in einem ungeordneten Zustandbe findet. Ich erinnere an die mesomorphen (kristallinen) Flüssigkeiten, die zum Teil schon nach den Untersuchungen von E. Hückel röntgenographisch keine „kristalline" Struktur zeigen, oder an die negative Röntgenoskopie von Eiweißkristallen (E. Ott) usw. Ich begrüße es daher, daß durch die Herren Schramek und Heß auf diesen Punkt wieder aufmerksam gemacht wird. Es gibt zweifellos Ordnungszustände speziell bei Systemen mit kolloiden Strukturelementen, die nicht röntgenographisch erfaßt, wohl aber z. B. durch die Doppelbrechung erkannt und analysiert werden können.

Heß: Warum gibt es kein Röntgenbild von der höher xanthogenierten Zellulose? Ich sehe darin das experimentelle Ziel, das man erreichen muß.

Löbering: Vielleicht kann als Erklärung herangezogen werden, daß bisher aus arbeitstechnischen Gründen leider die Xanthogenierungsreaktion immer in Gegenwart von sehr viel Dispergierungsmittel (z. B. Lauge) durchgeführt werden mußte. Größenordnungsmäßig ist es das dreifache Gewicht. Wenn wir also infolge genügender Umsetzung an allen Molekülstellen eigentlich ein Diagramm bekommen sollten, ist infolge der durch das Dispergierungsmittel eintretenden überstarken Quellung und Ausweitung das Erscheinen von Röntgeninterferenzen nicht mehr möglich. Man müßte daher entweder mit sehr viel höherem Preßfaktor arbeiten oder nachträglich auf sehr vorsichtige Weise Lösungsmittel entziehen.

Ostwald: Der Abstand ist demnach zu groß infolge der Quellung. Könnte man hier nicht Strahlen verschiedener Wellenlänge zur Analyse benützen?

Kratky: Dies hat, glaube ich, keinen Sinn bis zu einem Abstand von 500 Å. Wenn der Abstand sogar nur 10—15 Å beträgt, finden wir ihn sofort.

Heß: Wieviel Prozente Quellung hat eigentlich eine solche xanthogenierte Faser?

Löbering: 3—400 Proz. auf das dreifache Gewicht abgepreßt.

Schramek: Staudinger hat folgendes gemacht: Nach 24stündiger Xanthogenierung hat er einen X'-Grad von 100 bekommen. Um dieses Produkt rein zu erhalten, dispergiert er es in verdünnter NaOH und fällt es dann mit Alkohol wieder aus. Es war uns aber nicht möglich, auf diesem Weg ein reines Xanthogenat zu bekommen.

Eisenhut: Man sollte es bei tiefen Temperaturen versuchen. Es bilden sich keine Trithiokarbonate und die Lösung bleibt weiß.

Löbering: Zur Fällung mit Methylalkohol ist zu sagen, daß sie noch viel zu empfindlich ist. Nach Angabe von Bredée ist dagegen die Fällung mit kalter Ammonchloridlösung weniger empfindlich.

Heß: Wir haben einmal mit Kuoxam-NaOH-Zellulose im Faserverband vollständig verkupfert. Das Röntgenbild der Kupfer-Alkali-Zellulose war in diesem Fall scharf ausgebildet. In einem zweiten Fall sind wir mit der Konzentration an NaOH hinuntergegangen. Es wurde dadurch mehr Wasser aufgenommen, die Fasern blieben aber äußerlich schön erhalten, bei starker Quellung bis zu 1000 Proz. Nunmehr waren nur noch Interferenzen des Wassers zu beobachten. Ist dies nun als Lösung aufzufassen? Bei Anwendung des Dunkelfeldmikroskops war Brown'sche Molekularbewegung erkennbar. Es war dies aber wohl noch kein Zustand statistischer Verteilung.

Kratky: Dies ist nicht meine absolute Meinung. Die völlige Dispergierung und das gestörte Teilchen stehen jedenfalls zur Diskussion.

Eisenhut: Sie nehmen Blättchen an. Wie sind die Blättchen angeordnet? Liegen sie parallel? Sonst würde mit der Methode der Kleinwinkelstreuung nichts zu erkennen sein.

Löbering: Müßten die Blättchen in der Faser nicht rundherum liegen?

Kratky: Die Fäden werden gewalzt; dann liegen die Blättchen geordnet, etwa wie die Ziegel einer Mauer (natürlich mit einer gewissen Streuung).

Kießig: Welche Belichtungszeiten haben Sie angewandt?

Kratky: 200—300 Stunden Kupferstrahlung, 25 cm Abstand. Auf diese Weise können Abstände bis 500 Å gefunden werden. Abstände von 100 Å (also z. B. Micelldicken) können bei sehr viel kürzeren Belichtungszeiten (10—20 Stunden) vermessen werden.

Lieser: Wenn das Röntgendiagramm bei einem Xanthogenierungsgrad unterhalb 100 verschwindet, so spricht gegen permutoide Reaktion der bekannte röntgenographische Befund von Schramek, außerdem die chemischen Experimente von uns. — Inwieweit haben Sie hier eine Gitterstörung?

Schramek: Gitterstörung tritt auch bei einem X-Grad von 50 ein.

Kratky: Nein, bei 50 ist noch ein ziemlich starker Ring vorhanden.

Schramek: Wir haben einmal normal technisch xanthogeniert, also mit 18 Proz. Natronlauge behandelt. Danach war das Diagramm verschwunden; nachdem wir mit Löselauge behandelt hatten, war es dagegen wieder gekommen.

Kratky: Bei Auflösung des Xanthogenats in Natronlauge bleibt solange ein ziemlich scharfes Diagramm der Alkalizellulose sichtbar, als die Konzentration des Xanthogenats in der Lauge über 25 Proz. liegt. Bei kleineren Konzentrationen verschwindet es.

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld.

Die Gel-Struktur künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose, I.

Von E. Hubert, A. Matthes und K. Weisbrod (Wolfen).

(Eingegangen am 24. November 1941)

Mit Hilfe unserer Schleuderwert-Methode, welche wir 1939 der Fachgruppe Chemische Herstellung von Fasern zur Verfügung stellten, haben wir im Laufe der letzten 10 Jahre ein großes Beobachtungsmaterial gesammelt über die Wasserquellfähigkeit künstlicher Fasern, insbesondere der Viskosefaser, und über die Änderungen, welche die Quellfähigkeit unter dem Einfluß äußerer Einwirkungen erleidet. Diesem Beobachtungsmaterial kommt, abgesehen von seiner praktischen Bedeutung, auch eine theoretische Bedeutung zu, weil es in seiner Gesamtheit betrachtet einen guten Einblick in die Gel-Struktur der Hydratzellulosefaser vermittelt.

Die Schleuderwert-Methode[1]) beruht auf dem einfachen Prinzip, wasserfeuchte Fasern bis zur asymptotischen Annäherung an die Gewichtskonstanz zu zentrifugieren, zu wiegen, zu trocknen und wieder zu wiegen. Aus der Gewichtsdifferenz errechnet sich diejenige Menge Wasser, welche von 100g trockener Zellulose gegen die Zentrifugalkräfte festgehalten wird. Das Charakteristische der Methode ist, daß sie mit 0,5 g Fasereinsatz auskommt, mit der 800fachen Erdschwere arbeitet, rasch und einfach auszuführende Reihenversuche gestattet und bei Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise gut reproduzierbare Werte liefert.

Die hauptsächlichsten Feststellungen, die sich mit dieser Methode machen lassen, darf man in dem Kreise der Kunstfaser-Fachgenossen als bekannt voraussetzen: Das entstehende Fadengebilde fällt zunächst in stark gequollenem Zustand an. Die Stärke der Quellung wird dominierend von dem Zusammenklang von Spinnlösung und Spinnbad bestimmt. Bei der Trocknung erfährt die Quellfähigkeit des Fadens eine starke irreversible Senkung. Die verkaufsfertige Faser zeigt aber immer noch, verglichen mit Baumwolle, merzerisierter Baumwolle und anderen Naturfasern, eine hohe Quellfähigkeit in Wasser; sie nimmt etwa ihr eigenes Gewicht an Wasser auf, hat also den „Quellwert" 100.

Darüber hinaus hat die systematische Anwendung der Methode auf alle Stadien in der Fabrikation, auf die Koagulation, auf die Nachbehandlung, auf Trocknung und Dämpfung, zu einer Reihe von Ergebnissen und Schlußfolgerungen geführt, die auch für unsere Fachgenossen neu und interessant sein dürften.

I. Die Abhängigkeit des Quellungszustandes der frisch koagulierten Faser von den wichtigsten Spinnbedingungen.

Über die Abhängigkeit des Quellgrades der frisch gesponnenen Faser von dem Gehalt des Fällbades an Natriumsulfat und Schwefelsäure bei konstant gehaltener Viskose unterrichtet Fig. 1. Wie man sieht, setzt der Quellwert bei Beginn der Spinnfähigkeit, die etwa bei 5 Proz. H_2SO_4 liegt, mit 170 bzw. 300 ein, sinkt mit steigender Säurekonzentration rasch auf ein Minimum von 110 bzw. 190 bei 14 bzw. 11 Proz. H_2SO_4, steigt dann wieder jäh und rasch auf Werte über 300, um von da aus langsam abzuflachen und in das hier nicht interessierende Lilienfeld-Gebiet überzugehen.

Fig. 2 gibt einen dazu rechtwinkligen Schnitt für 13 Proz. H_2SO_4 und variable Na_2SO_4-Konzentration, und Fig. 3 zeigt im Raummodell die Abhängigkeit des Quellwertes von den beiden Variablen Na_2SO_4 und H_2SO_4. In ihm kommt das tief eingeschnittene Tal des Quellwert-Minimums besonders gut zum Ausdruck. Mit zunehmender Konzentration der beiden Fällbadkomponenten senkt es sich langsam unter allmählicher Verbreiterung der Talsohle bis zu Erreichung der Löslichkeitsgrenze für Natriumsulfat.

Ersetzt man einen Teil des Natriumsulfates durch andere Sulfate, so ordnen sich diese in eine Stufenleiter der entquellenden Wirkung. Ammonsulfat, das beim neutralen Spinnen die schärfste Koagulationswirkung aufweist, ist beim sauren Spinnen schwächer als Natriumsulfat. Dann folgen Zinksulfat, Ferrosulfat und Aluminiumsulfat. An der Spitze steht Magnesiumsulfat, das alle praktisch in Frage kommenden Sulfate an entquellender Wirkung übertrifft.

[1]) Vgl. F. Chem. 1. Bestimmung des Quellwerts von Kunstseide und Zellwolle. Das in und zwischen den Fasern haftende Wasser verfälscht den Wert für das eigentliche Quellungswasser nicht. Denn der Betrag an Adhäsionswasser ist im Verhältnis zum Quellwasser geringfügig und kann bei den Untersuchungen, für welche die Methode vorgesehen ist, vernachlässigt werden.

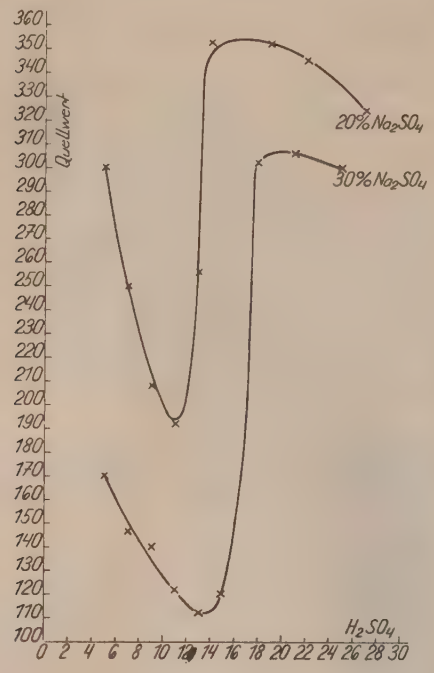


Fig. 1. Verlauf des Quellwertes mit steigender H_2SO_4-Konzentration für 20 Proz. und 30 Proz. Na_2SO_4 bei einer Lintersviskose 7,5/6/80″ [2]).

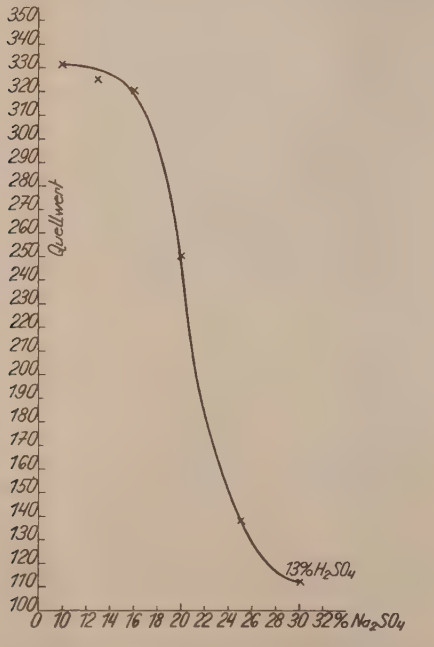


Fig. 2. Verlauf des Quellwertes mit steigender Na_2SO_4-Konzentration für 13 Proz. H_2SO_4 bei einer Lintersviskose 7,5/6/80″.

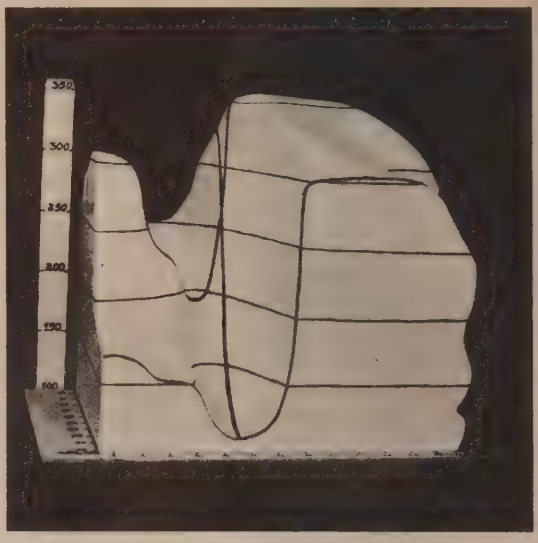


Fig. 3. Abhängigkeit des Quellwertes von Na_2SO_4 und H_2SO_4.

Über die kombinierte Wirkung von $MgSO_4$ und Na_2SO_4 bei jeweils 13 Proz. H_2SO_4 unterrichtet nachstehende Tabelle, die einer Versuchsreihe mit Zellstoffviskose 7,5/6/80″ entnommen ist:

$MgSO_4$	Na_2SO_4	ET 3	ET 5
0	30	136	150
10	20	107	118
15	15	102	111
20	10	96	104

Mit Hilfe von $MgSO_4$ gelingt es also, den Quellgrad auf 100 und darunter herabzudrücken, d. h. auf eine Größenordnung, wie sie sonst nur die üblicherweise gesponnene Zellwolle im verkaufsfertigen Zustand aufweist.

Mittels des Schleuderwertes kann man nun auch alle anderen in Frage kommenden Spinnfaktoren in ihrer Auswirkung auf den Quellwert untersuchen, wie Fällbadtemperatur, Fällstrecke, Düsenweite, Kapillartiter, die Zusammensetzung der Viskose usw. und für jeden Faktor für sich allein und in Kombination mit anderen Faktoren den Verlauf der Q.W.-Kurve festlegen. So hat Verfeinerung des Kapillartiters oder Erhöhung der Streckung eine Senkung des Q.W. zur Folge. In der Viskosezusammensetzung wirkt Erhöhung

[2]) Die Zahlenbezeichnung „7,5/6/80″“ ist die Bezeichnung für eine Viskose mit $7^1/_2$ Proz. Zellulose, 6 Proz. NaOH und einer Kugelfallviskosität von 80 Sek.

der Zellulosekonzentration senkend, Erhöhung der Laugenkonzentration erhöhend; Zellstoffe mit hohem α-Zellulose-Gehalt und besonders Linters geben niedrige, normale Zellstoffe mit 88—90 Proz. α-Zellulose deutlich höhere Quellwerte.

Das beim Spinnen gesammelte Beobachtungsmaterial erlaubt folgende Feststellungen:

Die Naßfaser, die in ihrem ersten Entstehungszustand schon fast die volle spätere Naßfestigkeit besitzt, muß trotzdem noch ein sehr voluminöses und poröses Gebilde sein, ein Gebilde von waben- oder netzartiger Struktur, das verhältnismäßig große Wassermengen gegen starke Zentrifugalkräfte festzuhalten vermag. Nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil des von der nassen Faser beanspruchten Raums wird von der eigentlichen Zellulosesubstanz eingenommen, den überwiegenden Teil dagegen muß man sich aus wassererfüllten Räumen zusammengesetzt denken. Dabei hat die Summe dieser Wasserräume keinen festen konstanten Wert, sondern wird von den Koagulationsbedingungen stark beeinflußt. Wir haben uns also von der frisch gefällten Hydratzellulose ein ähnliches Vorstellungsbild zu machen, wie wir es bei Gelen anorganischer Art, wie z. B. einem Kieselsäure-Gel, zu tun gewohnt sind.

Es ist sehr instruktiv, sich über die Raumverteilung zwischen Zellulose und Wasser eine zahlenmäßige Vorstellung zu machen. Bei einer normalen Handelszellwolle, deren Anfangsquellwert man auf ungefähr 150 veranschlagen darf, kommen auf 100 Gew.-T. Zellulose 150 Gew.-T. Wasser, d. h. die frisch koagulierte Zellwolle besteht nur zu 40 Proz. ihres Gewichtes aus Zellulose und zu 60 Proz. aus Wasser. In Volumprozente umgerechnet wird das Verhältnis noch ungünstiger (spez. Gew. der Zellulose 1,6): rund 30 Proz. des vom frisch gefällten Faden beanspruchten Raumes werden von Zellulosesubstanz ausgefüllt, 70 Proz. dagegen sind als wassererfüllte Räume aufzufassen. Dieses Mißverhältnis zwischen fester Substanz und Raumerfüllung ist bei Cuprama und den im Trichter gesponnenen Viskosefasern noch stärker ausgeprägt. Veranschlagt man diese Fasern auf einen Anfangsquellwert von etwa 250, was angenähert zutrifft, so ergibt sich eine Raumerfüllung von nur 20 bis höchstens 25 Proz.

II. Die Veränderung des Quellungszustandes der Naßfaser durch Einwirkungen mechanischer und chemischer Art.

Die Einwirkungen, welche der Q.W. unter dem Einfluß von Deformationskräften erfährt, führen zu keinen an sich neuen Erkenntnissen, sie bestätigen aber den Gel-Charakter der Faser.

Zug- und Druckspannung wirken entquellend oder, richtiger gesagt, entwässernd; denn die Entquellung ist für den ersten Moment reversibel. Hebt man die Spannung sofort wieder auf, so stellt sich praktisch der ursprüngliche Q.W. wieder ein. Bleibt die Deformation länger bestehen, so wird die Entquellung z. T. irreversibel, und zwar um so mehr, je länger die Deformation ausgeübt wird, bis sich schließlich, Hand in Hand mit der bleibenden Verformung des Fasergerüstes, gänzliche Irreversibilität der Entquellung einstellt.

Auffallender ist die Wirkung von Alkalien. In Fig. 4 sind die Änderungen wiedergegeben, die der Wasserquellwert einer frisch gefällten Faser unter dem Einfluß steigender NaOH-Konzentration im Temperaturgebiet von 0° bis 45° erfährt.

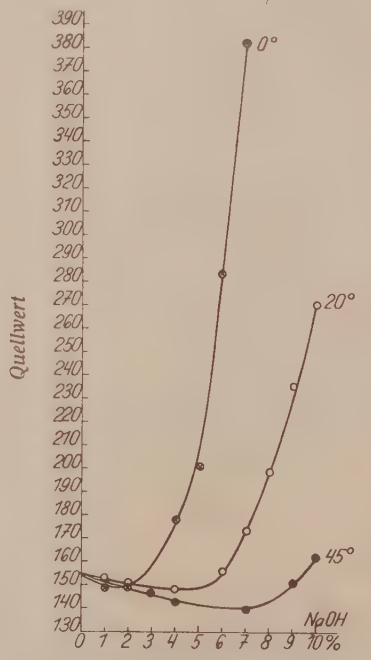


Fig. 4. Der Wasserquellwert einer frisch gefällten Faser nach Behandlung mit verdünnter Natronlauge.

Als auffallendsten Effekt findet man eine enorme Quellwirkung, die mit steigender Konzentration, besonders bei niederen Temperaturen, rasch zu ganz hohen Quellwerten führt. Neben diesem zu erwartenden Einfluß findet sich aber überraschenderweise im Gebiet niederer Konzentration auch ein deutlicher quellwertsenkender Einfluß, der um so deutlicher in Erscheinung

tritt, je mehr die quellende Wirkung der NaOH durch Temperaturerhöhung zurückgedrängt wird.

Die Erklärung für diesen fast unvermittelten Übergang von Entquellung in stärkste Quellung ergibt sich aus der Tatsache, daß jede Alkalilösung, auch eine sehr verdünnte, Zellulose zu quellen vermag. Wenn dies bei der Behandlung der Naßfaser mit verdünnter Natronlauge nicht in Form einer Quellwertserhöhung, sondern als Quellwertsenkung in Erscheinung tritt, so kann das nur bedeuten, daß der Quellungszustand der Naßfaser bereits höher liegt als der Quellungszustand, den die verdünnte Lauge von sich aus hervorrufen würde; ferner aber auch, daß das Gel die Gelegenheit, wo es sich in einem etwas gequollenen und erweichten Zustand befindet, gewissermaßen benutzt, um eine Kontraktion seines Gerüstes vorzunehmen. Die Alkalibehandlung würde uns dann den Q.W. von 160 als einen mehr zufälligen erkennen lassen, sogar als einen unnatürlichen und erzwungenen Zustand, von dem sich das Gel befreien möchte, um einem viel tieferen Q.W. zuzustreben.

Andere Alkalien wie Ammoniak, Lithiumhydroxyd oder Kalilauge wurden auch untersucht, lieferten aber nur die zu erwartenden Ergebnisse: Ammoniak ist ohne Einfluß, Lithiumhydroxyd ähnelt der Natronlauge, Kalilauge entquillt stark, es fehlt aber die aufquellende Wirkung der Natronlauge mit steigender Konzentration und sinkender Temperatur; eine 10proz. Kalilauge vermag z. B. den Q.W. von 160 auf 120 zu senken.

Noch intensiver wirkt sich die Alkalibehandlung der frisch gesponnenen Faser aus, wenn die aufquellende Wirkung der Natronlauge mit einem entquellend wirkenden Mittel kombiniert wird.

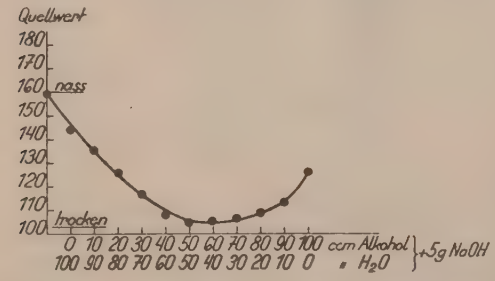


Fig. 5. Der Wasserquellwert einer frisch gefällten Faser nach der Behandlung mit 5proz. NaOH in Wasser-Alkohol-Gemisch.

Fig. 5 zeigt die Q.W.-senkende Wirkung einer 5proz. Lösung von NaOH in einem Wasser-Alkohol-Gemisch von 0 bis 100 Proz. Wie man sieht, vermag die kombinierte Einwirkung eines Quell- und eines Fällmittels den Quellungszustand der nassen Faser von 160 auf 105 zu senken, d. h. dieselbe Wirkung hervorzurufen wie eine einmalige Trocknung. Trocknet man die so vorbehandelte Faser, so wird die Quellfähigkeit um nochmals 15 Einheiten gesenkt.

In ähnlicher Weise wie alkoholische Natronlauge wirkt eine wässerige Natronlauge von hohem Quellungsvermögen, wenn sie mit einem leicht löslichen Salz gesättigt wird. Durch einmalige Behandlung einer frisch gesponnenen Faser mit einer gesättigten Na_2SO_4-Lösung, die 8—10 Proz. NaOH enthält, wird der Q.W. auf annähernd 100 erniedrigt.

Bemerkenswert ist, daß die Q.W.-Senkung unter dem Einfluß der verschiedenen alkalischen Flüssigkeiten eine einmalige ist; eine Wiederholung des Eingriffs bleibt ohne Wirkung auf das Gel-Gerüst, auch nach einer dazwischengeschobenen Trocknung.

Zusammengefaßt offenbaren die alkalischen Behandlungen der frisch gefällten Faser den labilen Charakter und die Synäresetendenz des Gels. Die Synärese, die darauf hinausläuft, einen Teil des Quellungswassers unter Verkleinerung des vom Gel eingenommenen Gesamtraumes abzustoßen, bedeutet aber offenbar eine Arbeitsleistung, die das Gel nicht von sich allein aufbringt, sondern dazu einer Unterstützung von außen bedarf.

III. Änderung des Quellgrades durch Trocknen.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse über den Gel-Charakter der Faser lassen erwarten, daß der Trockenvorgang nicht so einfach verläuft, wie man vielleicht zunächst annehmen könnte. Tatsächlich ist nicht nur der Grad, auf den man abtrocknet, sondern vor allem die Geschwindigkeit des Wasserentzuges von größtem Einfluß.

Trocknet man eine Normalzellwolle mit einem Naß-Q.W. von etwa 150 bei hohen Temperaturen und niederer relativer Luftfeuchtigkeit und mit großer Luftumwälzung, so bleibt die Zellwolle bei einem Quellwert von etwa 120 stehen[3]).

Die betriebsübliche Trocknung erzeugt einen Q.W. von etwa 100, wie sich aus der Untersuchung der handelsüblichen Zellwollen ergibt[4]).

[3]) In ähnlicher Weise wirkt die Behandlung mit Alkohol, Azeton oder andern organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind und das Wasser aus dem Gelgerüst zu verdrängen vermögen. Auch bei dieser Behandlung bleibt die Trocknungsentquellung bei Entfernung des organischen Lösungsmittels bei einem Quellungswert von etwa 120 stehen.

[4]) Offenbar haben die Trockenschränke, deren

Sehr vorsichtiges und langsames Trocknen bei Zimmertemperatur erniedrigt den Q.W. auf 90—95.

Verzögert man die Geschwindigkeit der Abgabe noch stärker, dadurch daß man zwar bei erhöhter Temperatur, aber bei hoher Luftfeuchtigkeit arbeitet, z. B. bei 60° und 60 Proz., so sinkt der Q.W. auf 80—85.

Je rascher man also den Wasserentzug vornimmt, desto höher ist die Quellfähigkeit der Zellwolle, und je schonender und langsamer man vorgeht, desto stärker schrumpft das Gel-Gerüst zusammen!

Die Erklärung für dieses scheinbar widerspruchsvolle Phänomen wollen wir vorläufig zurückstellen und statt dessen in Fig. 6 den Einfluß wiederholter Trocknung betrachten. Hierin sind 5 Versuchsreihen wiedergegeben, bei denen 5 verschiedene Zellwollproben mit den Quellwerten 117,0 (Alkohol-Entwässerung) — 99,6 — 84,4 — 108,5 und 93,4 bis zu 13mal mit dest. Wasser angefeuchtet und wieder getrocknet wurden, und zwar unter genau definierten Trocknungsbedingungen, 3 bei 60°/20 Proz., wobei jeweils auf 5 Proz. Wasser, und 2 bei 60°/60 Proz. rel. Feuchtigkeit, bei denen auf 12 Proz. Wasser abgetrocknet wurde.

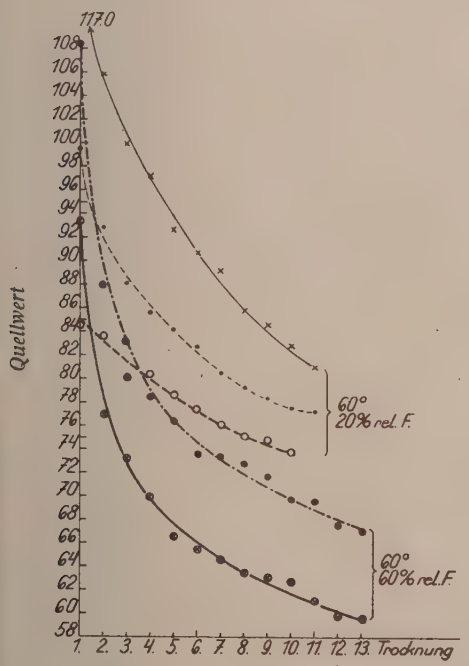


Fig. 6. Quellwert von 5 verschiedenen Fasern bei wiederholter Trocknung.

Diese Versuchsreihen führen zu einer Reihe von bemerkenswerten Feststellungen:

Sämtliche Fasern erweisen sich als unstabil in ihrem Gefüge, gleichgültig, welchen Anfangs-Q.W. sie besaßen. Auf jedes weitere Naßmachen und Trocknen reagieren sie mit einem weiteren Absinken des Quellvermögens.

Der Q.W. senkt sich anfangs rasch, dann langsam und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert.

Der Grenzwert, dem die Faser zustrebt, scheint von den Trocknungsbedingungen abhängig zu sein und um so tiefer zu liegen, je höher die Feuchtigkeit in der Trockenluft ist.

Ganz offenbar sind diese Erscheinungen wieder typische Äußerungen einer Synärese. Es bleibt nur zu klären, warum die Synärese so zögernd und schwerfällig verläuft und eines immer erneuten Anstoßes von außen bedarf. Wir neigen zu folgender Erklärung:

Die Synärese kann nur bei Anwesenheit einer gewissen Mindestmenge an Wasser erfolgen. Die Geschwindigkeit des Wasserentzuges ist aber in jedem Falle größer als die Synärese-Geschwindigkeit. Infolgedessen verfällt das Gel vorzeitig in eine Art Trockenstarre. Erst wenn Naßmachen und Trocknen unzählige Male oft wiederholt worden sind, hat das Gel-Gerüst Gelegenheit gefunden, seinen Umbau zu vollenden, was sich durch das Auftreten eines bestimmten unteren Q.W. äußert. Ist dieser Punkt noch nicht erreicht, so befindet sich das Gel der dampfförmigen Phase gegenüber noch nicht im Gleichgewicht.

IV. Änderung des Quellwertes durch Dämpfen.

In der Textilindustrie ist die Behandlung von Waren mit Dampf eine häufig angewendete Maßnahme, um Effekte mannigfaltiger Art zu erzielen, u. a. um Deformationen zu fixieren, aber ebenso gut auch, um Deformationen rückgängig zu machen. Man hat sich aber anscheinend noch nie Rechenschaft darüber gegeben, auf welchen physikalischen Vorgängen die erzielten Effekte sich aufbauen. Auch die Wissenschaft, die den Einfluß von Deformation und Trocknung auf gequollene Gele wohl kennt, hat sich mit diesem dritten Einfluß unseres Wissens noch nicht beschäftigt. Insbesondere ist die Bedeutung des Dämpfens in seiner Allgemeingültigkeit noch nicht erkannt worden.

Konstruktion von der Ausnützung der Wärmeenergie diktiert wird, alle einen sehr ähnlichen Wirkungsgrad.

Unter Dämpfen verstehen wir das Einbringen eines vor- oder angetrockneten Gels in eine Atmosphäre von erhöhter Temperatur und höherer Sättigung, in welcher das Gel zu quellen vermag, z. B. in Luft von 80° und 90 Proz. relativer Feuchtigkeit.

Bei Hydratzellulose besteht der Effekt des Dämpfens in einem Absinken des Quellvermögens und ist verbunden mit einer Verminderung der Farbstoff-Ziehgeschwindigkeit. Bemerkenswerterweise ist der Effekt nicht auf Hydratzellulose-Gele beschränkt, wir beobachteten ihn vielmehr auch bei Eiweißstoffen, wie Gelatine und Kasein. Anscheinend ist er eine allgemeine Eigenschaft von hochmolekularen organischen Gelen, welche aus Lösung regeneriert wurden oder auf anderem Wege einen hohen Quellungszustand passiert haben, soweit solche Gele feuchter Luft gegenüber Hygroskopizität zeigen. Wahrscheinlich erstreckt sich der Effekt sogar auf hydrophobe Gele, nur müßte man in diesem Falle mit Dämpfen von organischen Flüssigkeiten arbeiten, in denen diese Gele zu quellen vermögen. Mit dem „Dämpfen" hat man also ein Mittel in der Hand, um ein Gel einer nachträglichen Synärese zu unterwerfen, dadurch, daß man es in eine gesättigte oder annähernd gesättigte Dampfatmosphäre von Quellmitteln bringt.

Bei den uns hier interessierenden Hydratzellulose-Fasern haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

Arbeitet man mit teilweise gesättigtem Dampf, z. B. mit 75—90 Proz. rel. F., so beobachtet man eine allmählich fortschreitende Entquellung, die allerdings erst nach tagelanger Behandlung Quellwerte von 70 und darunter erreicht. Arbeitet man mit gesättigtem Dampf, so verläuft die Entquellung rascher und intensiver; bei 80° führt die Behandlung in etwa 24 Stunden auf Quellwerte von 60—65. Bei 100° dagegen kommt man in 1—2 Stunden auf Quellwerte von 50—55.

Quellwerte dieser Größenordnung sind die niedersten, die wir unter Anwendung aller Mittel erreichen konnten. Es ist daher die Annahme gerechtfertigt, daß der Synärese des Hydratzellulose-Gels in dieser Gegend Grenzen gezogen sind, daß hier ein Grenzquellwert liegt, dem die Zellwolle zustrebt und der nicht unterschritten werden kann. Offensichtlich muß einem solchen Grenzquellwert für die Deutung des ganzen Quellwertphänomens unserer Fasern ein besonderes Gewicht beigemessen werden. Im Gegensatz dazu haben alle anderen Quellwerte, wie sie uns im Laufe der Untersuchungen begegneten, eine nur zufällige Bedeutung, sie sind Durchgangs-Stationen einer fortscheitenden, aber gehemmt verlaufenden Synärese, wobei die Hemmung auf eine Art Trockenstarre zurückgeführt werden muß. Beseitigt man die Trockenstarre durch einen möglichst hohen, absorptiv gebundenen Wassergehalt und unterstützt die erweichende Wirkung des Absorptionswassers durch hohe Temperatur, so kann man eine sehr rasch bis zum Endstadium durchlaufende Synärese erzwingen.

Das Arbeiten mit Dampf von 100 Proz. Sättigung ist nicht leicht exakt durchzuführen. Kleinste, schwer vermeidbare Temperaturschwankungen führen zur Bildung von tropfbar flüssigem Wasser, und damit wird charakteristischerweise der Dämpfprozeß sofort unterbrochen; die Entquellung bleibt bei dem gerade erreichten Q.W. stehen und läßt sich erst nach Trocknung der „naß gewordenen" Faser weiterführen. Wir haben nun noch ein anderes Verfahren ermittelt, um Hydratzellulosefasern und -Gele rasch auf den Grenzquellwert zu bringen, ein Verfahren, welches nicht nur für Laboratoriumszwecke sehr einfach, sondern auch von besonderem theoretischem Interesse ist. Tränkt man nämlich trockene Fasern mit flüssigem Ammoniak und läßt das Ammoniak auf der Faser abdunsten, so wird der Wasserquellwert der Faser ebenfalls auf 50—55 erniedrigt. Es tritt also auch hier derselbe Quellwert auf, den wir bei der Behandlung mit Wasserdampf als Grenzquellwert gefunden haben. Bemerkenswert ist aber, daß die Erniedrigung des Quellwertes, welche beim Naßmachen und Trocknen mit Wasser unzählige Operationen erforderte, bei Anwendung von Ammoniak als Benetzungsmittel in einem Zuge erfolgt.

V. Der Grenzquellwert der Hydratzellulose.

Die bisherigen Ergebnisse haben es in hohem Grad wahrscheinlich gemacht, daß die Synärese des Hydratzellulose-Gels einem definierten Grenzwert zustrebt und daß dieser Grenzwert durch einen Quellwert von 50—55 gekennzeichnet ist. Daß ein solcher Grenzquellwert tatsächlich existiert und daß er bei etwa 50—55 liegen muß, läßt sich an Hand der Absorptionsisotherme Wasserdampf an Hydratzellulose nachweisen, wobei wir uns der von Obermiller[5]) an Kunstseide ermittelten Zahlen bedienen (vgl. Fig. 7).

Der zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage interessierende Wert für 100 Proz. Sättigung entzieht sich der experimentellen Bestim-

[5]) Z. angew. Chem. 1926, 49.

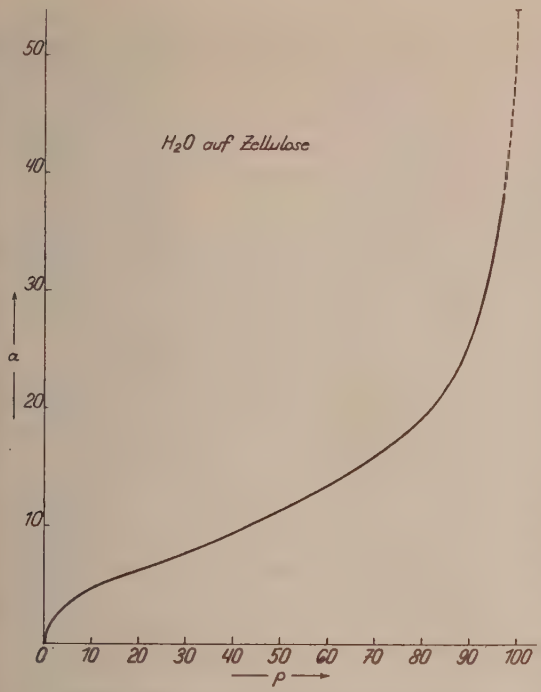


Fig. 7. Absorptionsisotherme Wasser/Kunstseide nach Obermiller.

mung. Man erhält nur bis etwa 97 Proz. Sättigung zuverlässige Werte; darüber hinaus werden sie durch Bildung von tropfbar flüssigem Wasser verfälscht. Wir sind deshalb auf eine Extrapolation angewiesen. An der Absorptionskurve selbst ist dies in Anbetracht des Steilanstieges nicht möglich, zumindest würde sie zu Zahlen von sehr geringer Zuverlässigkeit führen. Sicherer wird die Extrapolation, wenn man an Stelle der Wasseraufnahme den Quotienten

$$\frac{\text{Feuchtigkeitskonzentration in Zellulose}}{\text{Feuchtigkeitskonzentration in Luft}} = \frac{c}{p},$$

d. h. den Verteilungskoeffizienten des Wassers in den beiden Phasen Zellulose und Luft in Abhängigkeit vom Partialdruck p aufzeichnet.

In dieser Kurve läßt sich p für 100 Proz. Feuchtigkeit mit größerer Genauigkeit extrapolieren; man kommt hierbei auf Werte von 0,33 bis 0,35. Das entspricht 49—54 g Wasser auf 100 g trockene Zellulose. Innerhalb dieser Grenzen darf man mit ziemlicher Sicherheit den Wert für die maximale Wasseraufnahme der Zellulose aus feuchtigkeitsgesättigter Luft suchen, wobei wir uns selbstverständlich nicht auf eine Einheit festlegen wollen. Entscheidend ist, daß wir als Maximalwert für die Aufnahme aus Wasserdampf-Atmosphäre fast denselben Wert ermitteln, den wir als den Minimalwert für die Quellfähigkeit in flüssigem Wasser kennengelernt haben. Offensichtlich kommt die Synärese des Gels unter der Einwirkung des heißen gesättigten Dampfes in dem Augenblick zum Stillstand, wo die für die Synärese verfügbaren, nicht mit Absorptionswasser erfüllten freien Kapillarräume verschwunden sind und nur noch solche Kapillarräume vorliegen, die sich durch Kapillarkondensation mit Wasser zu füllen vermögen.

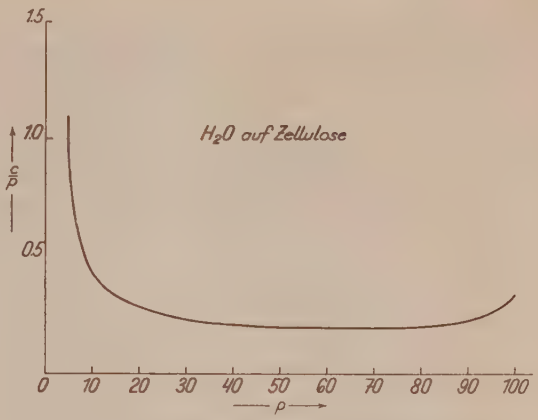


Fig. 8. Der Verteilungskoeffizient Zellulose und Luft in Abhängigkeit vom Partialdruck.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse einer systematischen Anwendung der Schleuderwert-Methode (F Chem 1) auf die einzelnen Stadien der Zellwoll-Fabrikation werden benutzt, um daraus Schlußfolgerungen auf den Gel-Charakter künstlicher Fasern aus regenerierter Zellulose zu ziehen.

Die frisch koagulierte, noch nasse Faser ist trotz der schon fast voll vorhandenen späteren Naßfestigkeit ein voluminöses Gebilde von waben- oder netzartiger Struktur. Nur 20—30 Proz. des von der Naßfaser beanspruchten Raumes werden von der Zellulosesubstanz eingenommen, der größere Teil besteht aus wassererfüllten Kapillarräumen. Die Summe dieser Räume, gemessen als „Quellwert", hat keinen konstanten Wert, sondern ist stark von den Koagulationsbedingungen abhängig.

Durch gleichzeitige Einwirkung von „Quell- und Fällmitteln" wie wässerig-alkoholische Natronlauge oder Glaubersalz-gesättigte Natronlauge erleidet die nasse Faser eine Senkung des Quellwertes. Das Faser-Gel erweist sich als unstabil und äußert eine ihm innewohnende Synärese-Tendenz.

Beim Trocknen tritt eine starke irreversible Senkung des Quellungsvermögens in Wasser ein. Wiederholtes Naßmachen und Trocknen führt zu einem immer weiter fortschreitenden Absinken mit asymptotischer Annäherung an einen Grenzwert. Der zögernde Verlauf der Synärese wird auf eine Art Trockenstarre zurückgeführt, die dadurch zustande kommt, daß die Geschwindigkeit des Wasserentzugs größer ist als die Synärese-Geschwindigkeit.

Bei Behandlung der Faser mit gesättigtem Dampf von erhöhter Temperatur tritt eine rasch verlaufende Synärese bis zu einem Grenzwert ein. Dieser Grenzwert ist durch eine Aufnahme von 50—55 T. flüssigem Wasser pro 100 T. trockener Zellulose gekennzeichnet.

Die Synärese unter dem Einfluß heißer Dämpfe von Quellungsmitteln wird erstmalig als eine Eigenschaft aller hochmolekularen organischen Gele erkannt, welche aus Lösungen regeneriert wurden oder sonstwie einen hohen Quellungszustand passiert haben.

Denselben Grenzwert wie durch unzählig oft wiederholtes Naßmachen und Trocknen oder durch intensives Dämpfen erhält man auch durch Befeuchten der Faser mit wasserfreiem Ammoniak und Abtrocknen desselben.

Die Extrapolation der Absorptionsisotherme Wasserdampf an Hydratzellulose ergibt als maximale Aufnahme einen Wert von 50—55 T. Wasserdampf pro 100 T. trockener Zellulose. Der Endpunkt der Synärese bei demselben Wert für die Aufnahme von flüssigem Wasser findet damit eine natürliche Erklärung: Die Synärese unter der Einwirkung des gesättigten Wasserdampfes muß zwangsläufig zum Stillstand kommen, wenn der für die Synärese verfügbare, nicht wassererfüllte Kapillarraum verschwunden ist.

Diskussionsbemerkungen:

Schramek: Können Sie uns Auskunft über den Einfluß der Entschwefelung und des Chlorens geben?

Hubert: In beiden Fällen kann kein Einfluß auf den Quellwert festgestellt werden.

Schramek: Ist der Grenzquellwert einer totgedämpften Faser beständig gegenüber der Wäsche?

Hubert: Ja.

Ostwald: Das Erreichen eines niedrigen Grenzquellwertes durch abwechselndes Quellen und Entquellen erscheint mir verwandt mit dem alternierenden Erwärmen und Abkühlen etwa bei Legierungen und der dadurch bewirkten höheren Ordnung, Kornvergrößerung usw. Darf ich Herrn Hubert fragen, ob bei dieser alternierenden Quellung und Entquellung auf irgend eine Weise z. B. röntgenoskopisch zum Schluß ein höherer Orientierungsgrad in der Faser festgestellt werden konnte? Durch Quellen wird das Netzwerk jedesmal auseinandergezogen und beim Trocknen wieder zusammengefaltet. Vgl. hierzu meine Diskussionsbemerkungen zu Hermans in Kolloid-Z. **96**, 318 (1941).

Hubert: Es ist hervorzuheben, daß die Synärese weder die röntgenographische Orientierung noch die mechanische Festigkeit beeinflußt.

Löbering: Wird nicht vielmehr der kristallisierte Anteil erhöht und weniger — erst sekundär vielleicht — die Orientierung dieser Anteile?

Ostwald: Einige dieser vorgeschlagenen Verfahren zur Herabsetzung des Quellwertes, z. B. Eintauchen in Ammoniak, halte ich in ihrer Wirkungsweise für etwas zu radikal.

Heß: Sie unterscheiden 3 verschiedene Arten des in der Faser enthaltenen Wassers: Kondensationswasser, Adsorptionswasser und Hydratwasser, bei dem die Wassermoleküle durch die Zellulosemoleküle gitterartig oder sonstwie gebunden seien. Bisher ist es nicht möglich gewesen, Hydratwasser röntgenographisch nachzuweisen. Wenn aber Wasser von Zellulose als Hydratwasser aufgenommen wird, sollte man es röntgenographisch nachweisen können, ähnlich wie dies bei NH_3 möglich ist. Haben Sie übrigens die Reversibilität geprüft, sie bekommen dann sicher eine bestimmte Hysteresis-Schleife!

Hubert: Mit Wasser nicht, aber mit Natronlauge.

Eisenhut: Wir haben eine Faser, die einen solchen Quellwert von 50 besaß, bis zu 8 Monaten in Wasser gelegt. Es war ein irreversibler Zustand. Übrigens ist eine Faser, die auf einen solchen Quellwert gebracht worden ist, nicht mehr zu gebrauchen.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Über den Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose.

Von H. A. Wannow und H. Schwarz (Dresden).

(Eingegangen am 13. Oktober 1941)

Zur Feststellung der Eigenschaften industriell erzeugter Fasern genügt nicht nur die Untersuchung der Trocken- und Naßfestigkeit, Dehnung und Elastizität, sondern es müssen auch chemische und andere physikalische Prüfmethoden herangezogen werden. Dazu gehört beispielsweise die viskosimetrische Bestimmung des Polymerisationsgrades der Fasern. Sicherlich ist die Bedeutung eines hohen Polymerisationsgrades in den letzten Jahren überschätzt worden, aber er stellt eine Reserve dar, die vor zu schnellem Abbau bei Wäsche und Bleiche schützt.

Weiterhin ist die Bestimmung der Quellbarkeit von großer Bedeutung, denn durch die Quellung wird die Widerstandsfähigkeit der Fasern gegen mechanische Beanspruchung herabgesetzt. Für die Regeneratfasern aus Zellulose ist eine weitere wichtige Größe die Löslichkeit in Alkalien als Maßstab für ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber häufigen alkalischen Wäschen. Es ist daher von großem Interesse zu wissen, von welchen Faktoren die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern abhängig ist.

Es wurde der Einfluß folgender Faktoren auf die Alkalilöslichkeit untersucht:

1. Durchschnittspolymerisationsgrad,
2. Fasertiter,
3. Viskosereife,
4. Orientierung der Kristallite,
5. Spinnverfahren.

I. Die Methodik zur Bestimmung der Alkalilöslichkeit.

Bestimmt man die Löslichkeit der Regeneratfasern in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration, so erhält man Kurven, die zunächst flach sind, erst oberhalb 5 Proz. NaOH steil ansteigen, bei etwa 9,5proz. NaOH ein Maximum aufweisen, um dann bei höherer Konzentration steil abzufallen (Fig. 1). Ermittelt man die Laugelöslichkeit bei einer 6proz. NaOH-Lösung, wie es die Fachgruppe Chemische Herstellung der Fasern angibt, so befindet man sich in einem Gebiet, in dem ganz geringe Konzentrationsänderungen der Lauge, sei es durch Adsorption an der Faser oder durch Einfluß der Kohlensäure der Luft, starke Änderungen der Löslichkeit hervorrufen. Dagegen ist beim Lösungsmaximum von 9,5 Proz. NaOH, wenn auch nur in einem engen Bereich, die Löslichkeit der Faser unabhängig von kleinen Konzentrationsschwankungen. Aus diesem Grunde wählten wir für unsere Untersuchungen eine 9,5proz. NaOH.

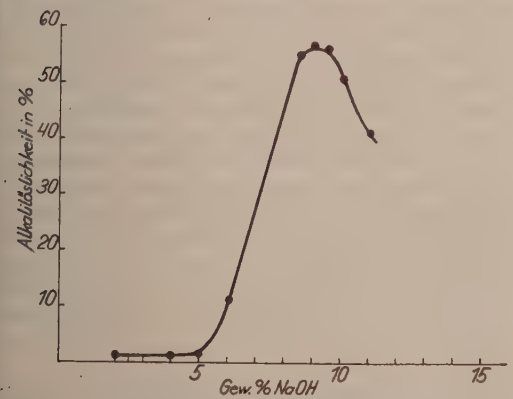


Fig. 1. Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von der NaOH-Konzentration.

Die Löslichkeit in der starken 9,5proz. NaOH kann nicht ohne weiteres als ein Maß für die Waschbeständigkeit angesehen werden, sie gibt aber immerhin Auskunft über das Verhalten der Fasern bei der technischen Merzerisation. Weiterhin gibt sie einen Einblick in den Materialzustand und ist von Wert für den Hersteller von Spinnstoffen. Zur Feststellung der Waschbeständigkeit ist sicherlich die Löslichkeitsbestimmung in verdünnten NaOH- oder, wie Kühnel[1]) vorschlägt, in verdünnten Na_2CO_3-Lösungen vorzuziehen. Die mittlere Konzentration von 6 proz. NaOH gibt aber weder Aufschluß über das Verhalten der Regeneratfasern bei der Merzerisation noch bei der Wäsche, wie Tabelle I zeigt. Geringfügige Verschiebungen des Kurvenverlaufs im Gebiet des Steilanstiegs ergeben große Änderungen der Löslichkeitswerte, sind aber ohne Einfluß auf die Werte, welche bei 2 und 9,5 Proz. erhalten werden.

Tabelle I. Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von der NaOH-Konzentration.

	2,1 Proz. NaOH	6,1 Proz. NaOH	9,5 Proz. NaOH
Hrz. 16	1,1 Proz.	13,6 Proz.	32,8 Proz.
Hrz. 12	1,1 Proz.	5,8 Proz.	33,9 Proz.

Für die Bestimmungen wurde eine karbonatfreie Lauge verwendet, die nach der Vorschrift von Kolthoff[2]) hergestellt und in einer 5-Liter-Flasche aus Jenaer Glas unter Stickstoffdruck (Reinstickstoff der Firma Osram) aufbewahrt wurde. Die Entnahme der Lauge erfolgte gleichfalls unter Luftabschluß.

Bei der Festsetzung der Versuchsbedingungen muß beachtet werden, daß die Löslichkeit der Zellulose von dem Verhältnis Bodenkörper:Lösungsmittel abhängig ist (Bodenkörperregel von Wo. Ostwald und v. Buzágh). Wählt man aber die Menge des Bodenkörpers im Verhältnis zu der des Lösungsmittels sehr klein, so befindet man sich in einem Gebiet, in dem eine Unabhängigkeit der Löslichkeit von der Menge des Bodenkörpers besteht, was praktisch schon bei einem Flottenverhältnis von 1:60 der Fall ist.

Schwierigkeiten traten zunächst bei der Abtrennung der Fasern von der Lauge durch Filtration auf, da Fasern mit hoher Alkalilöslichkeit in

[1]) E. Kühnel, Kunstseide und Zellwolle **23**, 235 (1941).

[2]) Kolthoff, Praxis der Maßanalyse (Berlin 1928).

eine gallertartige Masse übergehen, welche die Filterporen verstopft, so daß die Filtration viele Stunden in Anspruch nimmt. Es wurde deshalb nach folgender Methode gearbeitet, welche diese Filtrationsschwierigkeiten vermeidet: 0,5 g des auf der analytischen Waage gewogenen luftfeuchten Fasermaterials wird in gut aufgelockertem Zustand in 25 ccm Lauge von 20° C eingebracht, die sich in einem Zentrifugenröhrchen von ca. 30 ccm Inhalt befindet. Da die Alkalilöslichkeit in starkem Maße von der Temperatur abhängig ist, so muß auf Konstanthaltung der Temperatur geachtet werden. Die mit Lauge und Fasergut beschickten Zentrifugenröhrchen werden deshalb 1 Stunde bei 20° in einen Thermostaten gestellt und ab und zu kräftig durchgeschüttelt. Anschließend wird bei 3000 Touren 15 Minuten lang zentrifugiert und die überstehende Lauge durch vorsichtiges Absaugen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Um die löslichen Anteile möglichst vollständig zu entfernen, wird wiederum so viel frische Lauge in die Gläschen gegeben, daß die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge erreicht wird, und anschließend kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wird, wie oben erwähnt, 15 Minuten zentrifugiert, abgesaugt und wieder mit Lauge aufgefüllt. Zur Entquellung des Faserrückstandes wird dieselbe Operation aber mit destilliertem Wasser durchgeführt. Diese beiden Prozesse werden je dreimal wiederholt. Der ungelöst zurückbleibende Faseranteil wird in ein Becherglas übergeführt, mit Wasser ausgewaschen, dann mit ca. 12proz. Essigsäure versetzt und 10 Minuten stehen gelassen. Der Zelluloserückstand wird auf einen Glasfiltertiegel (Schott G 3) gebracht, nochmals mit 1 Liter Wasser nachgewaschen und auf dem Filter bei 103°—105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Alkalilöslichkeit wird in Prozenten ausgedrückt, bezogen auf das absolut trockene Ausgangsmaterial. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Die Genauigkeit dieser Löslichkeitsbestimmung beträgt etwa ± 2 Proz.

Versuch I.

Einwaage:	0,5040 g	0,5040 g
	(11,1 Proz. Feuchtigkeit)	
Rückstand:	0,1883 g	0,1840 g
	(0 Proz. Feuchtigkeit)	
Löslichkeit:	58,0 Proz.	58,9 Proz.

Mittel: 58,4 ± 0,5 Proz.

Versuch II.

Einwaage:	0,5037 g	0,5039 g
	(11,0 Proz. Feuchtigkeit)	
Rückstand:	0,3500 g	0,3539 g
	(0 Proz. Feuchtigkeit)	
Löslichkeit:	21,9 Proz.	21,0 Proz.

Mittel: 21,4 ± 0,5 Proz.

Die Alkalilöslichkeitsbestimmungen wurden an Viskosefasern ausgeführt, die in der eigenen Versuchsanlage nach zwei verschiedenen Verfahren gesponnen wurden:

1. Kunstseidedüsenverfahren,
2. Trichterstreckverfahren.

Beim Kunstseideverfahren wurde aus einer 36-Lochdüse in ein Fällbad von normalerweise folgender Zusammensetzung gesponnen: 12,5 Proz. H_2SO_4, 22 Proz. Na_2SO_4, 1,5 Proz. $ZnSO_4$. Die Temperatur des Bades betrug 55° C und die Eintauchtiefe der Düse 25 cm. Beim Trichterstreckverfahren wurde aus einer 100- oder 200-Lochdüse im offenen Trichter mit anschließender Rinne in Wasser als Fällflüssigkeit gesponnen. Die Regeneration des Zellulosexanthats wurde durch Absäuern auf der Abzugsvorrichtung vorgenommen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Fichtenzellstoff von einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 940 und einer α-Zahl von 81 Proz. benutzt. Getaucht wurde in 18proz. NaOH unter üblichen Bedingungen und mit 35 Proz. CS_2 xanthogeniert, bezogen auf den Zellulosegehalt. Die Polymerisationsgradmessungen wurden durch Bestimmung der spezifischen Viskosität verdünnter Zelluloselösungen in Kuoxam nach Staudinger vorgenommen.

II. Versuchsergebnisse.

1. Einfluß des Durchschnittspolymerisationsgrades auf die Alkalilöslichkeit.

Nach Staudinger und Jurisch[3]) ist die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern vom Durchschnittspolymerisationsgrad (DP.) abhängig; nach diesen Autoren nimmt die Alkalilöslichkeit mit steigendem DP. ab. Zu dem gleichen Ergebnis kommt W. Schieber[4]), der eine sehr starke Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit feststellt, wie die Fig. 2, welche aus seiner Veröffentlichung entnommen ist, zeigt. Wie man aus der graphischen Darstellung entnehmen kann, beträgt die Löslichkeit einer Faser vom DP. = 300 in 10proz. NaOH von 20° 38 Proz., dagegen bei einem DP. von 500 nur 7 Proz. Schieber gibt aber nicht an, ob die Zellwollen, die diese großen Unterschiede in den Löslichkeiten aufweisen, nach dem gleichen Spinnverfahren gesponnen wurden. Nach unseren

[3]) H. Staudinger und J. Jurisch, Kunstseide und Zellwolle **21**, 6 (1939).

[4]) W. Schieber, Angew. Chem. **52**, 561 (1939).

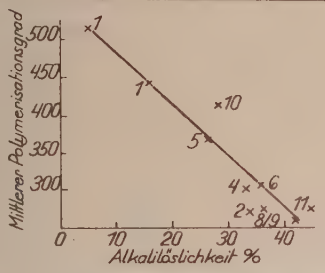


Fig. 2. Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Alkalilöslichkeit nach Schieber.

Erfahrungen ist es aber wahrscheinlich, daß dies nicht der Fall ist.

Umfangreiche eigene Versuche ergeben eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Löslichkeit von Regeneratfasern vom DP., wie Fig. 3 zeigt. Fig. 3 veranschaulicht die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom DP. bei Fasern, die nach dem Düsen- und nach dem Trichterverfahren hergestellt wurden. Es werden stark streuende Werte erhalten, die aber trotzdem graphisch auswertbar sind.

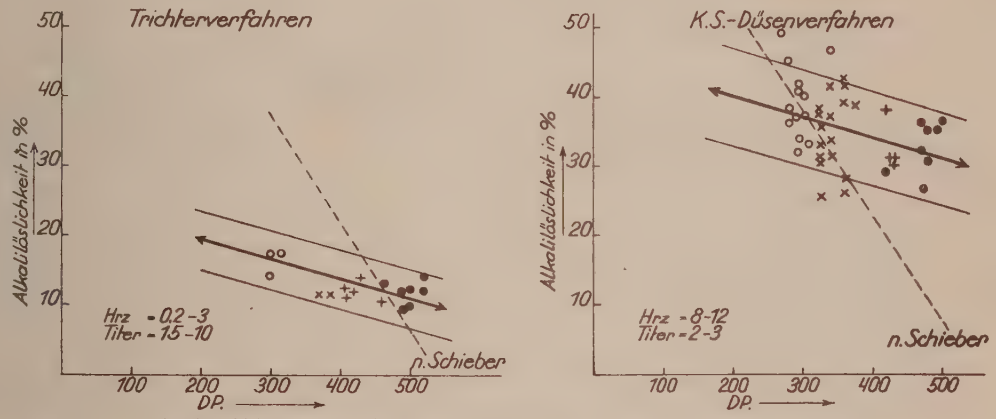


Fig. 3. Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von dem Polymerisationsgrad.

Als Funktion der Alkalilöslichkeit vom DP. wird eine Gerade erhalten, die sehr viel flacher verläuft als die von Schieber, d. h. die Alkalilöslichkeit variiert nur wenig mit dem DP. Zum gleichen Ergebnis kommen wir bei den trichtergesponnenen Fasern, nur zeigt der Vergleich, daß die Alkalilöslichkeiten der trichtergesponnenen Fasern sehr viel geringer sind als die der düsengesponnenen Fasern, obwohl die DP.-Werte im gleichen Bereich liegen, und zwar betragen die Alkalilöslichkeiten der düsengesponnenen Fasern 25—45 Proz., der trichtergesponnenen Fasern dagegen 9—17 Proz.

Zusammengefaßt sei folgendes hervorgehoben: Die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom DP. ist gering; die Spinnart scheint dagegen einen großen Einfluß auf die Alkalilöslichkeit zu haben. Um dieses eigenartige Verhalten zu klären, haben wir die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von verschiedenen Faktoren untersucht.

2. Der Einfluß des Fasertiters auf die Alkalilöslichkeit.

Fig. 4 veranschaulicht die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom Fasertiter bei Regenerat-

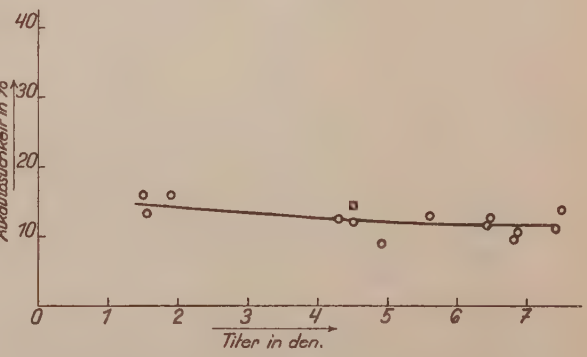


Fig. 4. Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom Titer.

fasern, die nach dem Trichterstreckverfahren gesponnen sind. Wie aus der Figur ersichtlich, besteht nur eine geringe Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom Titer, und zwar werden von der 9,5proz. Lauge bei 7,5 den etwa 12 Proz. gelöst, bei 1,5 den etwa 16 Proz. Dieses Ergebnis entspricht einem Löslichkeitsverhältnis von 1:1,3.

Eine etwas stärkere Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom Fasertiter haben Böhringer und

Freund[5]) festgestellt, und zwar beträgt bei ihnen das Löslichkeitsverhältnis im gleichen Denierintervall 1:1,8. Es ist aber wahrscheinlich, daß die höhere Titerabhängigkeit der Alkalilöslichkeit von Böhringer und Freund durch die kürzere Einwirkdauer der Lauge verursacht wird. Die genannten Verfasser tauchen eine halbe Stunde, wir dagegen eine Stunde, und es ist denkbar, daß besonders bei Fasern mit großem Querschnitt die Diffusionszeit von einer halben Stunde nicht ausreicht, um die löslichen Anteile vollständig aus der Faser herauszulösen.

3. Der Einfluß der Viskosereife auf die Alkalilöslichkeit.

Es ist naheliegend, die abweichenden Alkalilöslichkeiten der nach den verschiedenen Verfahren gesponnenen Fasern auf die unterschiedliche Nachreife der Viskose zurückzuführen, denn bei dem Düsenverfahren wurde normalerweise bei Hottenroth-Zahlen zwischen 12 und 8 gesponnen; dagegen bei dem Trichterstreckverfahren zwischen 3 und 0,2. Daß aber keine Abhängigkeit der Alkalilöslichketi von der Nachreife besteht, zeigt folgende Tabelle II.

Tabelle II. Einfluß der Nachreife.

Hrz.	Löslichkeit
Versuch I	
11	40 Proz.
2	38 Proz.
Versuch II	
16	33 Proz.
2	34 Proz.

Bei einer Hottenroth-Reife von 11 wurde eine Alkalilöslichkeit der düsengesponnenen Faser von 40 Proz. festgestellt. Die gleiche, aber lang gereifte Viskose von der Hottenroth-Zahl 2 lieferte Fasern mit einer Alkalilöslichkeit von 38 Proz. Auch ein zweiter Versuch zeigt keine Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von der Viskosereife. Es ist also ersichtlich, daß die Nachreife keinen Einfluß auf die Löslichkeit in 9,5proz. NaOH ausübt.

4. Der Einfluß der Kristallitorientierung auf die Alkalilöslichkeit.

Weiterhin könnte man annehmen, daß die Orientierung der Kristallite in Richtung der Faserachse die Alkalilöslichkeit beeinflußt. Die Werte in Tabelle III zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Während des Spinnens gestreckte Fasern,

Tabelle III. Einfluß der Orientierung.

DP.	Hrz.		Löslichkeit
290	11	unor.	40,4 Proz.
		hochor.	40,0 Proz.
290	2	unor.	38,0 Proz.
		hochor.	37,4 Proz.
420	11,2	unor.	30,7 Proz.
		hochor.	30,8 Proz.
480	9,4	unor.	30,5 Proz.
		hochor.	32,1 Proz.
480	5,0	unor.	34,7 Proz.
		hochor.	36,0 Proz.

die röntgenographisch eine hohe Kristallitorientierung in Richtung der Faserachse aufweisen, besitzen die gleiche Löslichkeit wie nahezu unorientierte Fasern, die ungestreckt gesponnen waren. Schramek und Christoph[6]) haben dagegen geringe Unterschiede von wenigen Prozenten in den Löslichkeiten der ungestreckten und gestreckten Fasern beobachtet und führen dies auf die bessere gegenseitige Orientierung der Kristallite in der gestreckten Faser zurück, wodurch die Substanz dichter und die Diffusionsgeschwindigkeit der Lauge und somit die Alkalilöslichkeit herabgesetzt wird. Die Unterschiede in den Löslichkeiten sind aber gering und betragen maximal 3 Proz., so daß sie nahezu in die Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode fallen.

5. Der Einfluß des Spinnverfahrens auf die Alkalilöslichkeit.

Trägt man die Löslichkeiten sowohl der Trichter- als auch der Düsenfasern als Funktion des Polymerisationsgrades auf, wie es in Fig. 5 durchgeführt ist, so erhält man zwei Zonen, deren Mittellinien die Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit vom DP. veranschaulichen. Wie schon erwähnt, ist der Einfluß des DP. auf die Alkalilöslichkeit gering und von untergeordneter Bedeutung. Ein großer Unterschied besteht aber zwischen den Löslichkeiten der düsen- und der trichtergesponnenen Fasern, und zwar beträgt die Löslichkeit im gleichen Polymerisationsgradgebiet der Düsenfasern 25—45 Proz., dagegen die der Trichterfasern nur 9—17 Proz. — Weiterhin ist in der graphischen Darstellung die Gerade von Schieber eingezeichnet, welche bei einem hohen DP.-Wert die Löslichkeitskurve der trichtergesponnenen Fasern, bei einem niedrigen DP.-Wert die Löslichkeitskurve der düsengesponnenen Fasern schneidet.

[5]) Böhringer und Freund, Klepzig Textilztg. **41**, 151 (1938).

[6]) W. Schramek und H. Christoph, Kolloid-Beih. **48**, 227 (1938).

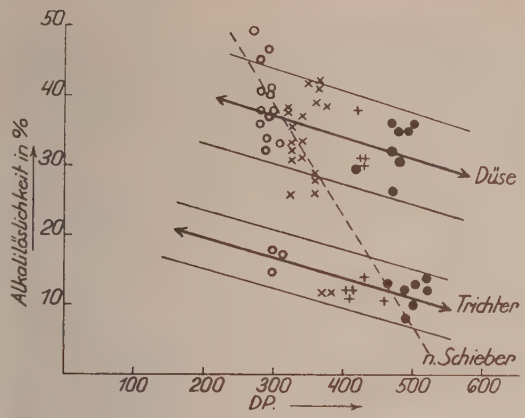


Fig. 5. Abhängigkeit der Alkalilöslichkeit von dem Polymerisationsgrad.

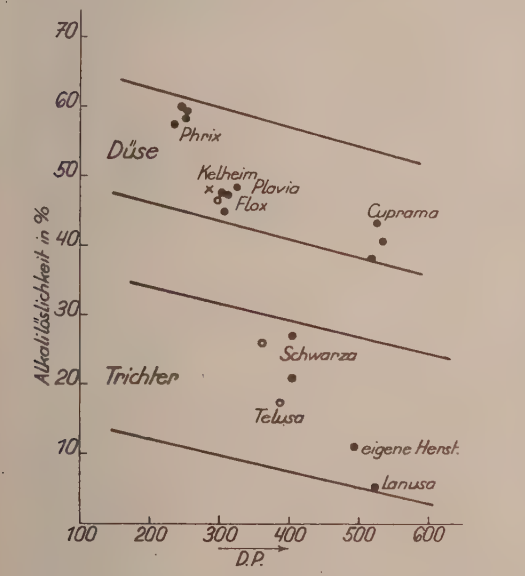


Fig. 6. Alkalilöslichkeit von Industriefasern.

In Fig. 6 sind die Alkalilöslichkeitswerte einer Anzahl Industrie-Zellwollen in gleicher Weise wie bei der vorhergehenden Figur aufgetragen. Es stellt sich hierbei heraus, daß man die Fasern nach ihrer Alkalilöslichkeit in zwei Gruppen einteilen kann. Die erste Gruppe umfaßt die düsengesponnenen Fasern, wie Phrix, Kelheim, Flox, Plavia und merkwürdigerweise auch die nach dem Kupferverfahren hergestellte Cuprama. Die zweite Gruppe umfaßt dagegen die trichter- oder mehrbadgesponnenen Fasern, wie Schwarza, Lanusa, Telusa. Selbstverständlich streuen die Werte stark, da nicht nur die Art der Herstellung der Fasern, sondern auch das Ausgangsmaterial einen Einfluß auf die Löslichkeit hat.

Zusammenfassung.

Durchschnittspolymerisationsgrad, Fasertiter, Viskosereife und Orientierung beeinflussen die Löslichkeit von Zelluloseregeneratfasern in 9,5-proz. NaOH nicht oder nur wenig, dagegen übt das Spinnverfahren einen großen Einfluß auf die Löslichkeit aus.

* * *

Herrn Professor Dr. W. Schramek danken wir für die Anregungen und für die Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Ebenfalls gilt unser Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

Diskussionsbemerkungen:

Eisenhut: Welchen Ausgangszellstoff haben Sie bei Ihren Versuchen verwendet?

Wannow: Wir haben immer denselben verwendet.

Eisenhut: Wenn Sie beim Trichterspinnverfahren Linters genommen hätten, wären Sie statt auf 9 auf 4,5 gekommen. Zu den Werten der Cuprama ist zu sagen: Bei der Isolierung der Faser wirkt das Kupfer so stark, daß lösliche Bestandteile entstehen.

Schramek: Cuprama ist höher polymer als Schwarza! Wir haben 500 gefunden.

Eisenhut: Während der Trocknung wirkt Kupfer katalytisch.

Lieser: Das Kupfer ist nicht verantwortlich zu machen für die erhöhte Alkalilöslichkeit. In der Kupferfaser ist weniger Kupfer enthalten als in Viskosefasern. Der Grund ist vielmehr zu suchen in der übermolekularen Struktur bzw. in der Packungsdichte. Packungsdichte der Oberfläche und Packungsdichte des Kerns! Kern und Mantel unterscheiden sich grundsätzlich voneinander.

Eisenhut: Es kommt auf die Kettenlängenverteilung an. Lanusa und Cuprama sind gleich.

Heß: Wie haben Sie, Herr Eisenhut, die Kettenlängenverteilung bestimmt?

Eisenhut: Durch fraktionierte Fällung.

Heß: Ich halte diese Methode nicht für richtig.

Wannow: Bei gleichem Zellstoff kann aber gar keine andere Kettenlängenverteilung in Erscheinung treten. Damit können unsere Ergebnisse wohl weniger zusammenhängen.

Schramek: Zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung. Wir sind seit $1^1/_2$ Jahren damit beschäftigt und wollen versuchen, die jetzt noch vorhandenen Fehlerquellen zu beseitigen. Nicht nur verschiedene P.G.-Stufen, sondern auch verschiedene Nitriergrade haben hier einen Einfluß. Ich glaube, wir müssen hier vorsichtig sein. Nun noch einige Bemerkungen, warum wir 9,5proz. Natronlauge zur Untersuchung angewendet haben. Die 9,5proz. Natronlauge liegt im Gipfelpunkt der Löslichkeitskurve, während die 6proz. Natronlauge in dem steil ansteigenden Ast zum Maximum liegt. Daraus ergibt sich, daß geringste Schwankungen in der Versuchsanordnung zu großen Differenzen im Versuchsergebnis führen können. Außerdem verlaufen die steil ansteigenden Kurvenäste nicht immer gleich, einmal liegt der Anstieg etwas früher, einmal liegt er etwas später.

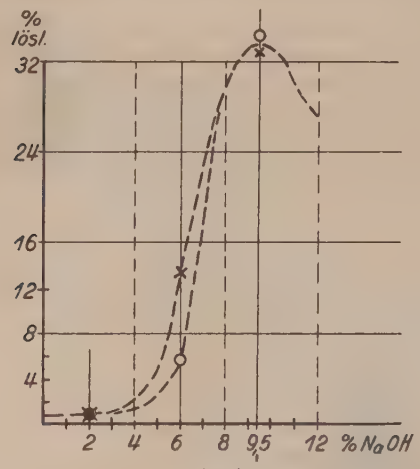


Fig. 1

Dadurch werden — wie aus der vorgelegten Abbildung hervorgeht — Unterschiede in der Laugenlöslichkeit bei 6proz. NaOH von mitunter mehr als 100 Proz. hervorgerufen, obgleich die Laugenlöslichkeit in geringeren Konzentrationen — wie sie für die Wäsche allenfalls in Frage kommen — und auch bei 9,5proz. NaOH — wie sie für die Charakterisierung der Faser gebraucht wird, mit der Löslichkeit in 6proz. NaOH überhaupt nicht zusammenhängen. Ich halte daher die Anwendung der Fak-Methode zur Bestimmung der Löslichkeit bei 6 Proz. für sehr bedenklich.

Löbering: Man befindet sich hier in einem Gebiet, das meßtechnisch äußerst schlecht zu erfassen ist. (Pflichtet der Meinung Schramek's bei.) Das Richtigste wäre es wohl, wenn man stets die ganze Kurve als Konzentrationsabhängigkeit der Löslichkeit aufnehmen würde.

Hubert: Was sagt die Natronlaugelöslichkeit aus über die Gebrauchstüchtigkeit einer Faser in der Wäsche? Wir dürfen dies hier keinesfalls durcheinanderwerfen.

Pfeiffer: Auch in niedrigeren alkalischen Bereichen als 9,5 Proz. hat man eine sehr gute Methode, um gleichmäßige und gute Werte zu bekommen. Das Maximum liegt im übrigen nicht immer gleich bei 9,5 Proz. Je nach der Herstellungsweise der Faser ist es verschoben. Ich verweise hier auf die Methode von Herrn Kühnel.

Hubert: In 2proz. Natronlauge kommt eine äußerst geringe Quellung zustande. Sie reicht kaum aus, um den löslichen Anteil herausdiffudieren zu lassen.

Schramek: Nein, man sollte also für den Zustand der Faser 9 Proz. NaOH anwenden, für Wäsche und Gebrauchswert dagegen eine zweite Löslichkeit bei anderer Konzentration.

Pfeiffer: Während die 9proz. NaOH-Löslichkeit — die also für Wäschen weniger in Frage kommt —, z. B. für Lanusa, besonders geringe Werte zeigt, ist es interessant, daß bei Prüfung in niedrigsten Konzentrationen die Lanusa höchste Löslichkeiten zeigt.

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A. G. Kelheim/Donau.

Wissenschaft und Technik in der Zellwoll-Forschung.

Von Joachim Löbering (Kelheim/Donau).

(Eingegangen am 12. Dezember 1941)

Vor etwa 15 Jahren fand in Düsseldorf eine Versammlung der Naturforscher und Ärzte statt, und auch damals schon wurden in einer Reihe von Vorträgen die Probleme über das Bauprinzip der Hochpolymeren — insbesondere das der Zellulose — erörtert. Damals — anscheinend genau so wie heute — standen sich die ausschließlich makromolekulare und micellare Betrachtungsweise gegenüber. Allerdings ist wohl doch die Blickrichtung der Forschung heute eine etwas andere. Während es damals überhaupt um das Vorhandensein von Molekül oder Micell ging, steht heute die Fragestellung nach der Reaktionsweise im Vordergrund. Dies geht auch schon aus den an diesen beiden Tagen gehörten Vorträgen hervor.

Manchmal kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, als würden die jeweils vertretenen Ansichten sich gegenseitig ausschließen. Bei der Betrachtung der Zellulosematerie in Hinblick auf die in der Technik angewandten Prozesse kommt man im Gegensatz dazu zu der Anschauung, daß alle möglichen Zerteilungsgrade je nach den angewandten Bedingungen zutage treten können. In Spinnlösungen schließlich — um nunmehr auf ein ganz konkretes Beispiel hinzuweisen — ist aber ein ganz bestimmter maßgebend, der dann auch dem fertigen Kunstfaserprodukt die textile Brauchbarkeit verschafft. Diesen bestimmten Zerteilungszustand zu erkennen, ihn zu analysieren, zu reproduzieren und durch unsere Verfahren zur Herstellung von Lösungen auf diesen zu lenken, sollte unsere Zielsetzung sein. Noch weit von dieser sind wir allerdings entfernt.

Vor etwa einem Jahr hat Herr Müller-Clemm[1]) auf der Tagung der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure einen Vortrag gehalten, aus dem hervorging, daß der Zellstoff-Fabrikant beträchtliche Sorgen dahingehend habe, wie er den Zellwolle-Hersteller durch Lieferung eines geeigneten Zellulosematerials befriedi-

[1]) H. Müller-Clemm, Angew. Chem. **54**, 119 (1941).

gen könnte. Ich glaube, es dürfte in diesem Zusammenhang keineswegs etwas schaden, wenn aus den Kreisen der Kunstfasererzeuger einmal offen festgestellt wird, daß bis heute tatsächlich noch keine präzisen Angaben und Forderungen über die chemischen und sonstigen Eigenschaften der zu liefernden Zellstoffe gemacht werden konnten. So wird u. a. von der einen Seite ein möglichst hoher Gehalt an α-Zellulose (in 17,5proz. NaOH bei 20° unlöslicher Anteil) gefordert, während andere wieder einen besonderen Wert auf die Abwesenheit ganz bestimmter Nichtzellulosebestandteile legen. Dritte hingegen fordern einen möglichst hohen Durchschnittspolymerisationsgrad oder andere eine besondere Verteilung der Kettenlängen. So kommt es schließlich auch vor, daß ein Zellstoff in dem einen Zellwollewerk anstandslos weiterverarbeitet werden kann, in einem zweiten dagegen sich unbrauchbar erweist. Es wurden sogar Fälle beschrieben, in denen ein eigens auf hohen α-Zellulosegehalt veredelter Zellstoff schlechtere Verarbeitungsmöglichkeit zeigte als ein entsprechender normaler. Es ist deshalb in gewisser Beziehung verständlich, daß heute der Zellstoff-Hersteller noch keine klaren Vorstellungen über die Eigenschaften des von ihm zu erzeugenden Produktes haben kann, da ihm ja klare und eindeutige Angaben seitens der Kunstfasererzeuger nicht gemacht werden.

Warum können wir keine klaren Angaben machen? Der Viskoseprozeß der Technik wird heute wie vor 40 Jahren nach Cross, Bevan und Beadle durchgeführt, indem faserförmiges Zellulosematerial durch Tränken mit Alkalilösungen in Natronzellulose übergeführt wird. Darauf muß ein bestimmtes Verhältnis von Alkalizellulose : Alkalilösung hergestellt werden. In einem feuchten, lockeren faserförmigen Zustand wird nunmehr mit Schwefelkohlenstoff versetzt, sulfidiert und das nach Ablauf der Reaktion (1—2 Stunden Dauer) entstandene Xanthogenat in verdünnter Natronlauge gelöst.

Fast in jedem dieser einzelnen Teilprozesse können die Verhältnisse nicht überblickt, geschweige denn in gewolltem Maße gelenkt werden. Ist etwa bei der Alkalisierung ein Fehler unterlaufen, so kann er oft überhaupt nicht erkannt werden, wirkt sich aber bei der Sulfidierung oder schließlich erst bei der Auflösung aus. Vielfach kann er sogar nur am Lösungszustand erkannt werden, zu einem Zeitpunkt also, in dem eine Korrektur des anfänglichen Fehlers unmöglich geworden ist. Man kann demnach den Viskoseprozeß während seines oben beschriebenen unterteilten Verlaufes weder einwandfrei analytisch verfolgen noch in seinen einzelnen Stadien im Hinblick auf die spätere Verspinnbarkeit lenken oder korrigieren.

All dies bedingt auch, daß an das Ausgangsmaterial Zellstoff nicht präzise Forderungen hinsichtlich seiner Eigenschaften gestellt werden können.

Die Alkalisierung der Zellulose war sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht wie auch in technischer Hinsicht vielfach Gegenstand von Untersuchungen. Für den Wissenschaftler galt es besonders, die chemische Natur des Zellulose-Alkalikomplexes aufzuklären. Die Irreversibilität der NaOH-Aufnahme, das Auftreten neuer, von der natürlichen Zellulose verschiedener Röntgendiagramme der Na-Zellulose-Modifikationen nach Ergebnissen der Heßschen und Schramekschen Arbeitsweise dürfte den Beweis erbracht haben. Interessante Untersuchungen über die Laugenaufnahme und Quellung sowie die Anwendung der Donnan-Gleichgewichte auf das System Zellulose-Alkali, welche insbesondere mit den Namen Collins, Spencer, Heuser, Vieweg, Neale, Heß, Trogus, Schwarzkopf, Saito u. a. m. verbunden sind, gaben Einblick in Vorgänge, die für den Sulfidierungsprozeß von wesentlicher Bedeutung sein müßten.

Die Führung des technischen Herstellungsverfahrens von Viskose war und ist nun allerdings so, daß den eben erwähnten Ergebnissen entsprechend völlig konträre Forderungen gestellt werden mußten. Die gebräuchlichen maschinellen Vorrichtungen zur Alkalisierung von Zellstoff in Blattform erfordern es oftmals, daß Temperaturen für die Na-Zellulose-Bildung angewendet werden müssen, die theoretisch sogar eine geringere Laugenaufnahme, die ja durch tiefe Temperaturen begünstigt wäre, bedingen. Anwendung höherer Temperaturen werden aber oft deshalb notwendig, weil die auftretende Quellung die einzelnen Blätter zu stark gegeneinander pressen und dadurch rein äußerlich diffusionshemmend in Erscheinung treten würde.

Im Laufe der Zeit hat man deshalb den Alkalisierungsprozeß anders zu gestalten versucht. Ursprünglich wurden, wie erwähnt, Blätter oder auch Rollen in Natronlauge von 16—24 Gew.-Proz. getaucht. Abgesehen von den oben geschilderten Schwierigkeiten ist aber auch die Blattform des Zellstoffes als solche einer theoretisch gesehen günstigen Alkalisierbarkeit hinderlich. Man ging daher über die trockene sogar zur nassen Flocke über, um u. a. die beim Trocknungsprozeß der natürlichen Faser auftretenden „Verhornungserscheinungen" zu umgehen, welche

für die Diffusion der Lauge in die Faser ein Hemmnis bilden.

Zur Reaktionsweise von Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff ist ebenfalls eine eifrige grundlagenmäßige Forschung betrieben worden. Auch hier galt es, die chemische Natur des Zellulosexanthogenats aufzuklären, demgegenüber mancherseits die Meinung vertreten wurde, daß die Entstehung einer Viskoselösung auf anderen Erscheinungen beruhen solle. Obwohl es bis heute noch nicht gelang, analog wie bei der Alkalizellulose ein Röntgendiagramm des Zellulosexanthogenats zu erhalten, scheint durch chemisch-analytische Untersuchungen der Xanthogenatbildung und seines Zerfalls der esterartige Charakter dieser Verbindung erwiesen.

Eine Erscheinung, die wohl Gegenstand der Untersuchungen war — nämlich die durch die Konzentration des Alkalis während der Alkalisierung begrenzte Entstehung des Xanthogenats (Heuser) — wurde in seinen Auswirkungen dem technischen Prozeß gegenüber vielleicht zu wenig beachtet. Die Begrenzung auf NaOH-Konzentrationen zwischen 16—24 Gew.-Proz. bedingt bekanntlich die in der Technik übliche Arbeitsweise, nach der anschließend an die Alkalisierung auf ein bestimmtes Verhältnis von Alkali:Zellulose abgepreßt werden muß; weil schließlich das Endprodukt Viskose etwa gleiche Mengen an Zellulose und Alkali enthalten soll. Folglich muß somit ein äußerlich trockenes, krümelig-faseriges Produkt mit flüssigem bzw. gasförmigem Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht werden. Besonders hierin liegt aber der Mangel an Möglichkeiten der Beeinflussung und Kontrolle des Prozesses begründet. Abgesehen davon wird die Umsetzung auch aus reaktionstechnischen Gründen wenig einheitlich verlaufen.

An diesem Punkte hat nun merkwürdigerweise weder die wissenschaftliche noch die technische Forschung angesetzt. Es könnte vielleicht damit zusammenhängen, daß man bisher zu stark das Molekül in den Vordergrund stellte. Man findet keine Arbeiten, bei denen systematisch die Unterschiede der Sulfidierungsmöglichkeit von Baumwollhaaren, Ramie, Linters, Zellstoff-Fasern und künstlichen Zellulosefasern herausgestellt worden wären. Die allgemeine Forschungsrichtung wird vielmehr durch die Frage nach micellarer oder molekularer Reaktionsweise bestimmt. Solche Fragen dürften aber ohne Beachtung oder zumindest ohne systematische Untersuchung des Einflusses der natürlich gewachsenen Struktur gar nicht ohne weiteres zu klären sein. Eine Umgehung der hohen Alkalisierungskonzentrationen für praktische Zwecke konnte jedenfalls auf Grund der bisherigen Forschung nicht erreicht werden.

Ein zweiter Punkt ist die Frage des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) des Zellulosematerials. Vielfach wird hier der Ratschlag erteilt, beim Viskoseprozeß den oxydativen Abbau so weit als möglich zu vermeiden, möglichst hochpolymeren Zellstoff zu verwenden und unter weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff zu arbeiten usw. Es wird dabei außer acht gelassen, daß der Techniker ohne oxydativen Abbau des Zellulosemoleküls bisher überhaupt nicht auskommen konnte! Es wird ja in der Technik absichtlich ein „Vorreifeprozeß", der in einer teilweisen oxydativen Zerstörung des Zellulosemoleküls besteht, angewandt. Handelsfasern aus Viskose mit einem wesentlich höheren DP als 500 sind unbekannt und auch nicht herstellbar. Um eine spinnfähige Viskose zu erhalten, muß von vornherein der DP herabgesetzt werden, er liegt in überwiegendem Maße bei den Handelszellwollen zwischen 200 und 300.

Diese beiden Forderungen: Anwendung einer Alkalikonzentration von 16—24 Proz. und Abbau des Zellulosemoleküls ergaben den normalen Gang des technischen Viskoseprozesses: Zunächst wird in einer der oben geschilderten Weisen alkalisiert, sodann abgepreßt, zerfasert und durch Luftsauerstoff oxydiert bzw. in der Flotte mit chemischen Oxydationsmitteln abgebaut. Die Sulfidierung erfolgt am abgepreßten und zerfaserten Material, d. h. an Zellulose im faserförmigen Zustand. Schließlich wird das gebildete Xanthogenat z. B. zu 8 Proz. Zellulose und 8 Proz. Alkali als Viskose aufgelöst.

Die damit zusammenhängenden Schwierigkeiten und Unzulänglichkeiten wurden anfangs geschildert.

Vielleicht mögen alle die bisher durchgeführten technischen Versuche, den Viskoseprozeß zu vereinfachen und zu verbessern, auch von dem Gedanken geleitet sein, den Arbeitsgang übersichtlicher zu gestalten, um ihn leichter leiten und lenken zu können.

Gerade letzteres ist aber unseres Erachtens nur dann am sichersten gewährleistet, wenn von Anfang bis Ende gleiche Konzentrationen an Zellulose und Alkali geschaffen werden, so daß Änderungen der Mediumsverhältnisse im Verlaufe der einzelnen Teilreaktionen unterbleiben. Dem stand bisher entgegen, daß eine Alkalisierung mit z. B. 8gew.-proz. NaOH nicht durchführbar war. Es wird Ihnen im nachfolgenden Vortrag von Herrn Jung gezeigt werden, daß

dies doch möglich ist, wenn man auf besondere Weise die natürlich gewachsene Struktur vernichtet.

Die eingehenden Untersuchungen, welche im Verlaufe von etwa 2 Jahren zu einem neuen Viskoseverfahren geführt haben, wurden hervorgerufen durch eine Anregung aus Erkenntnissen des Institutes von Prof. Heß in Dahlem. Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Heß und seinen Mitarbeitern ganz besonders dafür danken, daß sie in der schönen Gemeinschaftsarbeit, die sich aus dieser ersten Anregung entwickelt hat, ebenfalls ein Beispiel dafür gegeben haben, wie eng Grundlagen- und Zweckforschung zusammengehören, und wie durch eine solche gemeinsame präzise Zielsetzung auch in verhältnismäßig kurzer Zeit Fortschritte und abschließende Ergebnisse erzielt werden können.

Sie haben durch die Vorträge der Herren K. Heß, W. Wergin und M. Ulmann schon gehört, daß im Dahlemer Arbeitskreis die Einwirkung des Mahlprozesses auf Zellulosematerial in letzter Zeit besonders eingehend studiert worden ist. Für rein wissenschaftliche Untersuchungen eignet sich als Instrument hierfür die Ihnen allen bekannte Schwingmühle. Die durch sie zu erreichende Zerstörung der nativen Struktur entbindet uns der Notwendigkeit, höhere als 8gew.-proz. NaOH für die Alkalisierung zu verwenden.

Die Einwirkung der Trockenmahlung in der Schwingmühle auf Zellulose im Faserverband, z. B. die Faser eines Holz- oder Pflanzenzellstoffes, ist eine mehrfache. Neben der makroskopisch sichtbaren äußeren Faserstruktur wird submikroskopisch die viskosimetrisch feststellbare Teilchengröße und die röntgenographisch sichtbar zu machende Gitterstruktur angegriffen. Dabei ist, wie wir schon von K. Heß und W. Wergin hörten, das Röntgendiagramm verhältnismäßig rasch verschwunden, während der Abfall des Polymerisationsgrades sich über eine Zeitspanne von über 10 Stunden erstreckt. Er sinkt dabei auf eine technisch nicht mehr brauchbare Größenordnung (Fig. 1). Auch Faserzellulose in wässeriger Aufschlämmung mit Stoffdichten von 2 bis 3 Proz. zeigt bei der Schwingmahlung einen ähnlichen Abfall des DP (Fig. 2). In technisch brauchbaren Mahlaggregaten — besonders in dem von uns derzeit angewendeten, folgt die Abnahme des DP zwar derselben Gesetzmäßigkeit, es werden aber in derselben Zeit nicht die gleichen niedrigen Werte erreicht. Die mikroskopisch sichtbare Teilchengröße dagegen ist in allen Fällen schon nach etwa 2—4 Stunden die gleiche

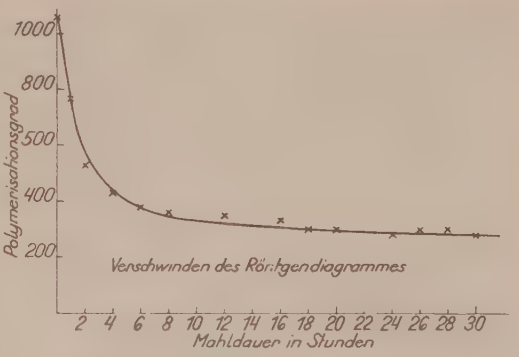


Fig. 1. Buchenzellstoff in der Schwingmühle trocken gemahlen.

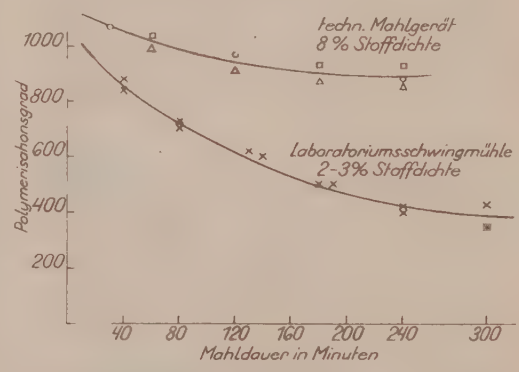


Fig. 2. Buchenzellstoff in Schwingmühle bzw. technischem Mahlgerät naß gemahlen.

(Fig. 3, 4, 5). Hier ist nebenher zu bemerken, daß die von K. Heß in seinem Vortrag festgestellte Diskrepanz zwischen der durch die Schwingmahlung geleisteten Arbeit und dem erzielten Effekt des Bruches von Hauptvalenzketten wahrscheinlich im Falle der Anwendung der hier angeführten technischen Mahlgeräte bestehen bleibt oder sogar noch stärker zutage tritt. Die technische Mahlwirkung unterscheidet sich von der Schwingmahlung ganz wesentlich und besteht aus völlig anderen mechanischen Einwirkungen. So wurden mit gleichem Enderfolg hinsichtlich des Viskositätsabfalls außer der Schwingmühle, Kugelmühlen, Jokromühlen, verschiedene Arten von Holländern mit Steinzeug- und Stahlbemesserung sowie Drehkreuzmühlen angewendet. Es bleibt als Tatsache festzustellen, daß durch mechanische Einwirkungen, sei es durch stoßende, schneidende oder scherende Kräfte ein Abbau der viskosimetrisch feststellbaren Teilchengröße erfolgt, welcher in keinem Fall mit der aufgewendeten Arbeit in Einklang zu stehen scheint.

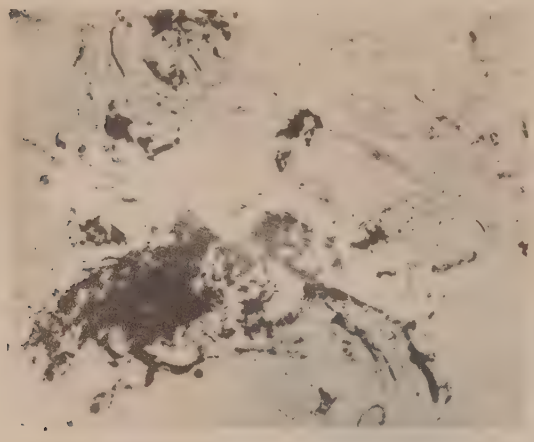


Fig. 3. Buchensulfitzellstoff nach 1stündiger Mahlung.

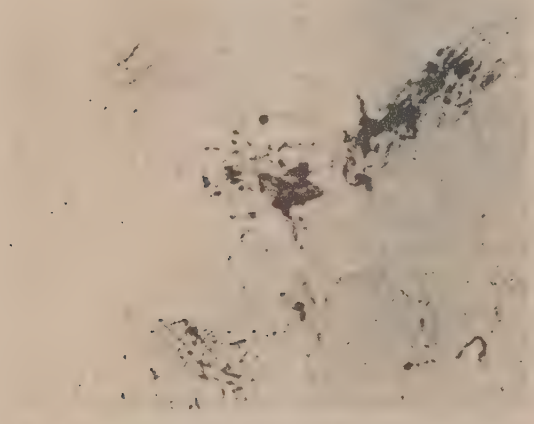


Fig. 4. Buchensulfitzellstoff nach 2stündiger Mahlung.

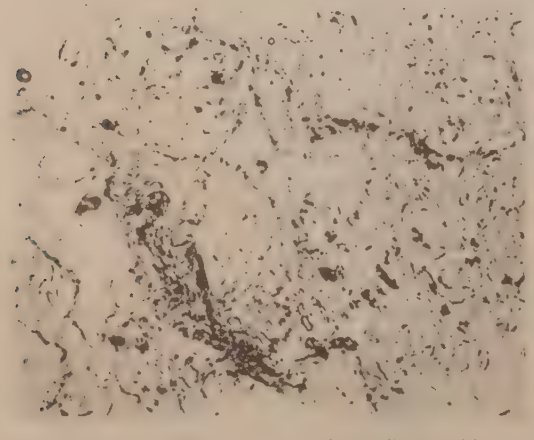


Fig. 5. Buchensulfitzellstoff nach 3stündiger Mahlung.

Ferner wird aber durch diese Prozesse unabhängig von den Änderungen in der molekularen Größenordnung die sog. Biostruktur, die natürlich gewachsene Struktur angegriffen.

Nunmehr setzte an diesem Punkte eine systematische Erforschung der daraus sich für den Viskoseprozeß ergebenden Möglichkeiten ein.

Es wurde nacheinander der Einfluß des Mahlgrades — erhalten auf den angegebenen Mühlen — hinsichtlich der Alkalisierung, Sulfidierung und Auflösung untersucht. In diese Untersuchung überschneidenden Reihen mußte der Temperatureinfluß auf Alkalisierung und Sulfidierung sowie der zeitliche Verlauf dieser Vorgänge festgestellt werden.

Ich möchte dem Vortrag von Herrn Jung nicht vorgreifen, der Ihnen dann an einem besonderen Beispiel vor Augen führen wird, wie sich Zellulosematerialien verhalten, bei denen durch Mahleinwirkung oder Umfällungsmethoden sukzessive natürliche Strukturen vernichtet worden sind. Aus den bisherigen Versuchen geht jedenfalls hervor, daß es nunmehr doch möglich ist, die Sulfidierungsreaktion nach vorangegangener Alkalisierung mit z. B. nur 8gew.-proz. NaOH durchzuführen. Die Vernichtung der biologischen Struktur gestattet somit die Anwendung von Alkalikonzentrationen, wie sie der Endzusammensetzung der Viskose entsprechen. Dadurch ergibt sich aber als technische Durchführungsform des Viskoseprozesses folgendes: Zellulosematerial, welches bei einer Stoffdichte, die höher als 8 Proz. liegt, durch mechanische Einwirkung in seiner Biostruktur gestört ist, wird mit Alkali derjenigen Konzentration versetzt, daß das Verhältnis Alkali:Zellulose demjenigen des Endproduktes Viskose entspricht. Bei entsprechend gewählter Temperatur bildet sich infolge guter Durchmischung sofort eine breiartige verhältnismäßig gleichmäßig zerteilte Alkalizellulose. Dieser wird Schwefelkohlenstoff zugemischt, und es findet nunmehr bei genügender Emulgierung eine gleichmäßige Xanthogenatbildung statt, wodurch das ganze System mit Fortschreiten der Reaktion allmählich die der Viskose entsprechenden Fließeigenschaften erhält.

Die Vorteile eines solchen Verfahrens der „Emulsionssulfidierung" liegen auf der Hand. Schon rein erkenntnismäßig besteht nunmehr die Möglichkeit, auf alle mögliche Weise den reaktionskinetischen Ablauf im System Zellulose:Alkali:Schwefelkohlenstoff zu verfolgen. Dies kann chemisch in üblicher Weise durch die Feststellung des Xanthogenierungsgrades erfolgen, dies geschieht aber vor allem auch physikalisch durch

das Studium der Veränderung der Lösungseigenschaften oder schließlich durch die Bestimmung der jeweiligen Koagulationsgeschwindigkeiten, welche neben anderen indirekt ein Maß für die Verseifungsreaktion des gebildeten Xanthogenates darstellen. Mittels einer solchen Versuchsführung kann man aber auch in weitesten Grenzen Konzentrations- und Temperatureinflüsse auf den Reaktionsablauf verfolgen.

Erkenntnisse in dieser Richtung sind für Wissenschaftler und Techniker in gleicher Weise von größtem Interesse. Wir erblicken deshalb in dieser Durchführungsweise der Emulsionssulfidierung ein Mittel, einer Reihe noch offenstehender Fragen der Zellulosechemie wiederum wesentlich näher zu kommen. So glauben wir auch, daß im Rahmen der Erforschung des hier zur Diskussion stehenden Reaktionsablaufes die Probleme der molekularen oder micellaren Reaktionsweise vorerst einmal zweiten Ranges sein werden.

Wir haben folgendes System:

I. Wässerige Lösung von NaOH (6 Gew.-Proz. und aufwärts).

II. Darin dispergierte Zellulose bzw. Na-Zellulose mit einem Zerteilungsgrad, der abhängig ist von der vorangehenden mechanischen Zerstörung der natürlich gewachsenen Struktur (bzw. auch ohne Zerstörung dieses Bauprinzips).

III. Schwefelkohlenstoff in Emulsion und zu einem seiner Löslichkeit entsprechenden Teil gelöst.

Zufolge der Reaktion zwischen Alkalizellulose und CS_2 wird fortlaufend der Zerteilungszustand der Zellulose, die nunmehr in Xanthogenat übergeht, verändert. Das Bruttogeschehen: in NaOH zerteilte Alkalizellulose → in NaOH „gelöstes" Xanthogenat ist begleitet von folgenden Teilprozessen:

Auflösung des CS_2 in wässeriger NaOH.
Reaktion zwischen CS_2 und Na-Zellulose.
„Auflösung" des Zellulosexanthogenats.

Unter bestimmten Bedingungen setzt Rückreaktion ein unter Verseifung des gebildeten Zellulosexanthogenats und anfolgender Entmischung des Systems zu Hydratzellulose und Flüssigkeit.

Daraus ergibt sich automatisch die Möglichkeit, das Gesamtgeschehen durch Einwirkung auf die herausgestellten Einzelprozesse zu lenken. In zum Teil schon laufenden Forschungsarbeiten sollen die kinetischen Verhältnisse etwas eingehender untersucht werden. Ich darf wohl darauf hinweisen, daß wir am System Polyoxymethylen:konzentrierte Formaldehydlösung ein nicht unbrauchbares Vergleichsmodell besitzen, welches von uns früher schon ausführlich studiert worden ist[2]).

Daneben ist aber die Emulsionssulfidierung auch von rein technischem Interesse, weil man durch eine solche Reaktionsausführung den Viskoseprozeß viel besser in der Hand hat. Durch Analyse des jeweilig erreichten Lösungszustandes ist man augenscheinlich jederzeit auch über die Spinneigenschaften der Viskose im Bilde, und man kann nunmehr den Lösevorgang so weit führen, wie es aus spinntechnischen Erwägungen heraus erwünscht ist.

Für die Praxis ergibt sich aber weiterhin eine ganz wesentliche Vereinfachung und Verkürzung der Viskoseherstellung. Diese bezieht sich im ganzen gesehen nicht nur auf die Auflösung, sondern ebenso auf die Aufschlußverfahren für das Zellulosematerial.

Sie werden heute noch Gelegenheit haben, in unserer eben fertiggestellten Versuchsfabrik, in der unser neues Verfahren technisch erprobt und weiter erforscht werden soll, sich zu überzeugen, wie einfach sich nunmehr der Prozeß vom Rohstoff bis zur fertigen Faser vollziehen wird. Erstmals darf man hier wohl davon sprechen, daß ein wirklich in sich organisch geschlossener Arbeitsprozeß, die Isolierung der Zellulose, deren Auflösung und Verspinnung möglich geworden ist. Ein Prozeß, dessen endgültige Gestaltung in seinen technischen Auswirkungen und Vorteilen heute vielleicht noch gar nicht erkannt werden kann. Da aber hierbei auch die Frage der bisher üblichen Reifeprozesse völlig neuen Voraussetzungen unterworfen ist — die Vorreife kommt z. B. automatisch in Wegfall — so scheint es glaubhaft, daß die Möglichkeit eines wirklich kontinuierlichen Arbeitens bei weiterer Entwicklung einmal akut werden kann.

Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, wie durch systematische Zusammenarbeit von Grundlagen- und Zweckforschung in verhältnismäßig rascher Zeit, nämlich in knapp zwei Jahren, Erkenntnisse gewonnen werden können, auf Grund deren eine Versuchsfabrik in Betrieb genommen werden soll. Ich hoffe weiter, in nicht allzu ferner Zeit Ihnen von den Ergebnissen auch im fabrikatorischen Maßstab berichten zu können.

[2]) J. Löbering, Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren. Kolloid-Beih. **50**, 236 (1939), siehe daselbst weitere Literatur.

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim/Donau.

Über den Einfluß der morphologischen Struktur und des molekularen Aufbaues der Zellulose auf den Viskoseprozeß.

Von K. Ph. Jung (Kelheim/Donau). (Eingegangen am 5. November 1941)

Die ausgezeichnete Stellung der nativen Zellulosefasern gegenüber reagierenden und lösenden Medien ist allgemein bekannt. Besonderes Interesse beansprucht heute im Zuge der Kunstfaserentwicklung das Verhalten der nativen Faser bei der alkalischen Behandlung, das sich wesentlich von dem Verhalten regenerierter Zellulose unterscheidet. Wir kennen durch die eingehende Bearbeitung, die dieses Gebiet erfahren hat, die Auswirkungen von biologischer Struktur, übermolekularem und molekularem Aufbau auf Quellung, NaOH-Aufnahme und Löslichkeit des verwendeten Zellulosematerials.

Die Ursachen dieser Erscheinung sind noch ungeklärt. Man hat sie in Zusammenhang gebracht mit dem eventuellen Vorhandensein reaktionsträger Schichten; die durch den Umfällprozeß zerstört, nicht mehr in der Lage wären, ihre Schutzwirkung auszuüben. Man hat auch die Verschiedenheit der Gitterstruktur zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens zwischen nativer und regenerierter Zellulose herangezogen.

Das Experiment gibt uns die Möglichkeit, zu diesen Fragen Stellung zu nehmen. Wir sind in der Lage, durch geeignete schonende Zerkleinerung das Fasergefüge zu zerstören bei weitgehender Schonung des Moleküls und unter Erhaltung der Gitterstruktur der nativen Zellulose. Bei einem derart vorbehandeltem Zellulosematerial verschwinden die Unterschiede gegenüber regenerierter Zellulose vollkommen. Es löst sich bei Temperaturen unter 10° in 7proz. Natronlauge zu einer homogenen Lösung auf und zeigt bei niederen NaOH-Konzentrationen eine gegenüber der unzerstörten Faser wesentlich erhöhte NaOH-Aufnahme.

Diese Besonderheiten im Verhalten nativer Faser-Zellulose, nativer Zellulose ohne Faserstruktur und regenerierter Zellulose waren in ihren Auswirkungen auf den Viskoseprozeß zu untersuchen. Zu diesem Zweck mußte von der alten Arbeitsweise nach Cross, Bevan und Beadle abgegangen werden, da dieses Verfahren einwandfrei nur die Verarbeitung von hochwertiger Faserzellulose gestattet und im übrigen bei der Sulfidierung unter denkbar ungünstigen Reaktionsbedingungen arbeitet.

So sind vor allem die mangelhafte Heranführung des Schwefelkohlenstoffes an die Alkalizellulose infolge ungenügender Durchmischung, sowie Reaktionsbehinderung infolge oberflächlicher Verquellung der xanthogenierten Faser Faktoren, die Unregelmäßigkeiten im Reaktionsverlauf hervorrufen können und seine Klärung wesentlich erschweren.

Wir arbeiteten daher folgendermaßen:

Das Zellulosematerial wird in feiner Verteilung in einem temperierbaren Schüttelgefäß von genauen Ausmaßen aufgeschlämmt und zwar so, daß eine bestimmte Endkonzentration an NaOH und ein Zellulosegehalt von 1 Proz. entsteht. Es wird bei der gewünschten Temperatur 30 Minuten lang mit einer bestimmten Menge Glaskugeln sehr stark geschüttelt. Sodann wird $^1/_{10}$ des Ansatzvolumens an CS_2 zugegeben und durch weiteres starkes Schütteln bei genau eingestellter Schüttelgeschwindigkeit der Schwefelkohlenstoff fein emulgiert. Nach bestimmten Zeiten wird die Reaktion durch Abschleudern des nicht verbrauchten Schwefelkohlenstoffes unterbrochen. Die nicht umgesetzte Zellulose ist dabei als mehr oder weniger breiter Ring zwischen Schwefelkohlenstoff und Xanthogenatlösung erkennbar. Die Lösung wird durch ein G 4-Glasfilter filtriert. Ihre relative Viskosität gibt nach Vergleich mit einer Eichkurve den Gehalt an gelöster Zellulose. Diese Arbeitsweise ergibt folgende Möglichkeiten:

I. Das sich aus einer chemischen Reaktion und dem Auflösungsprozeß zusammensetzende Brutto-Geschehen kann sowohl in seiner Gesamtheit als auch in den einzelnen Teilvorgängen exakt verfolgt und erkannt werden, und zwar:

a) an Hand der zeitlichen Verfolgung des Schwefelkohlenstoffverbrauches durch die Alkalizellulose,

b) durch die zeitliche Verfolgung des fortschreitenden Auflösungsprozesses der Zellulose in dem betrachteten System.

II. Das Verfahren gestattet die Verarbeitung von Zellulose in jedem Zustand unter genau eingehaltenen Reaktionsbedingungen und damit eine einwandfreie Klarstellung des Einflusses von morphologischer Struktur und Molekülgröße.

III. Der fein emulgierte Schwefelkohlenstoff und die innige Durchmischung mit der Zellulose schafft die Möglichkeit einer gleichmäßigen Durchreaktion. Dabei werden durch das Weglösen des xanthogenierten Materials von der Faser bzw. dem Zellwandteil noch nicht in Reak-

tion getretene Stellen ohne Behinderung zugänglich. In dem Reaktionsmedium herrscht ständiger Überschuß an Schwefelkohlenstoff und NaOH.

Die folgenden Ausführungen behandeln den Gesamtprozeß in Abhängigkeit von morphologischer Struktur und viskosimetrisch bestimmter Molekülgröße. Dazu wird der fortschreitende Auflösungsprozeß der Zellulose in dem betrachteten System verfolgt. Die einzelnen Teilvorgänge werden in einer späteren Arbeit untersucht.

I. Native Zellulose mit Faserstruktur.

Wir gehen aus von der nativen Faser verschiedenen Abbaugrades:

1. Baumwolle gebleicht . DP. 2500
2. Zellstoff gebleicht . . . DP. 1050

Tabelle I. Baumwolle gebleicht DP. 2500.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 10% NaOH	12% NaOH	13,5% NaOH	15% NaOH	17,5% NaOH
15					
30		5	4		
45					
60		72		10	2
75			115*)		
90	15	170*)			
105				64*)	
120					30
135					
150	63		110		45*)
165					
180	165			55	
195					
210	250*)				
225					
240	240				36

Tabelle II. Zellstoff gebleicht DP. 1050.

Zeit Min.	relative Viskosität bei: 10% NaOH	12% NaOH	13,5% NaOH	15% NaOH	17,5% NaOH	20% NaOH
10						
20			6,0			
30	5,1	11,5		2,7		
40			18,5*)			
60	12,5	26,5*)		19,5*)	8,0	3,1
70						
80						
90	28,9*)					
100						
110						
120			16,2		15*)	6,3
130						
140						
150		26,0		19,0		
160						
170						
180	28,5				13,3	
190						
200						10*)

*) Punkt der völligen Auflösung.

3. Baumwolle gebleicht . DP. 620
4. Zellstoff gebleicht . . . DP. 250

Durch Unterbrechen der Reaktion nach bestimmten Zeitabschnitten wurde der Lösungsverlauf festgestellt (Tabelle I—IV, Fig. 1—4).

Tabelle III. Baumwolle gebleicht DP. 620.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 10% NaOH	12% NaOH	13,5% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15		3,0	2,1		
20					
25					
30	1,6	10*)	9,2*)	3,0	
35					
40					
45					2,0
50				6,5*)	
55					
60	10,4*)	9,2			
65					
70			8,8		
75					3,0
80					
85					
90	10,0			6,3	
95					
100					
105					
110					
115					
120					4,0*)

Tabelle IV. Zellstoff gebleicht DP. 250.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 8% NaOH	10% NaOH	12% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15	3,6	3,6	3,7	3,2	
20					
25					
30			5,0*)	4,4*)	
35					
40					
45		5,6*)			
50					
55					
60	4,5		4,9		2,4
65					
70					
75		5,5		4,2	
80					
85					
90	5,5*)				
95					
100					
105					
110					
115					
120					4,05*)

*) Punkt der völligen Auflösung.

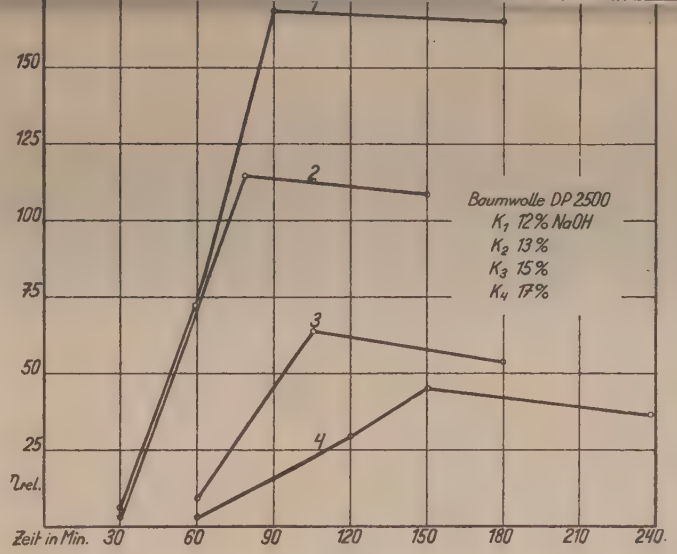


Fig. 1

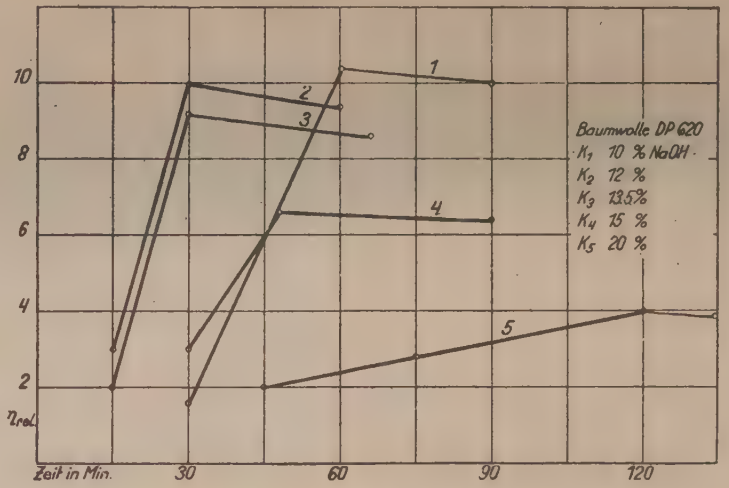


Fig. 3

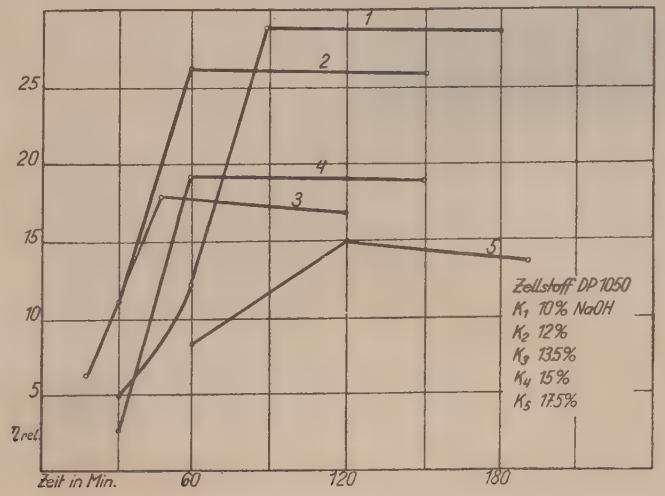


Fig. 2

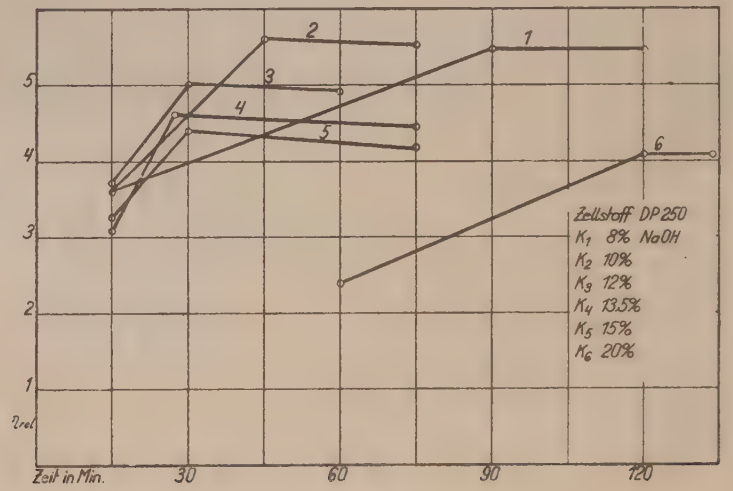


Fig. 4

Es sind die für einen bestimmten Reaktionsabschnitt jeweils sich ergebenden relativen Viskositäten als Maß für den in Lösung gegangenen Zelluloseanteil aufgetragen. Die Scheitelpunkte der Kurven zeigen die vollständige Auflösung an.

Trägt man nunmehr in einem weiteren Koordinatensystem die Zeit bis zur völligen Lösung der Zellulose gegen die Konzentration an NaOH auf, so erhält man für ein Zellulosematerial mit bestimmtem Abbaugrad ein charakteristisches Kurvenbild (Fig. 5).

Man erkennt, daß — von dem stark abgebauten Produkt abgesehen — eine vollständige Lösung erst ab 10 Proz. NaOH zu erreichen ist. Die kürzeste Reaktionszeit fällt bei jedem Produkt auf eine optimale Laugenkonzentration, die zwischen 12 und 14 Proz. NaOH liegt. Die Kurven unterscheiden sich schließlich noch insofern voneinander, als mit steigendem Abbaugrad die Reaktionszeiten sich wesentlich verkürzen.

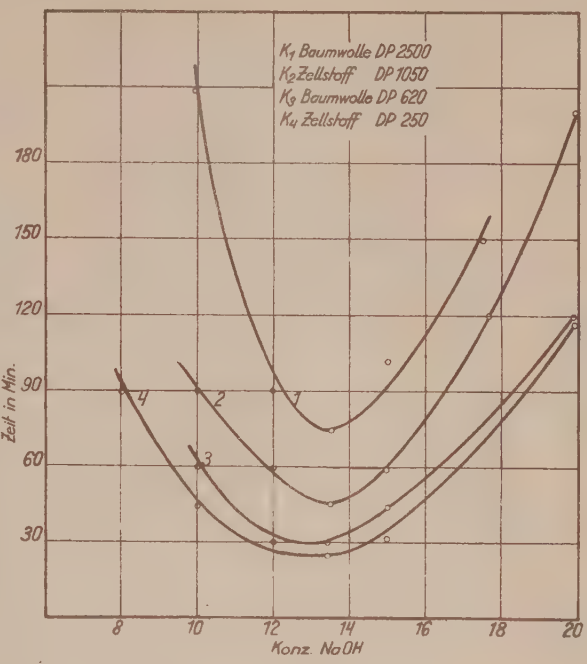


Fig. 5

II. Native Zellulose ohne Faserstruktur.

Die Verhältnisse verschieben sich nun vollkommen, wenn man nicht die intakte Faser zur Reaktion bringt, sondern ein Material verwendet, bei dem durch mechanische Beeinflussung die Faserstruktur weitgehend zerstört wurde. Zu diesem Zweck wurde die native Faser auf einer besonders konstruierten Mühle naß gemahlen. Die Teilchengröße nach der Mahlung betrug ca. 20 μ.

Der Aufbau der gewachsenen Faser war vollkommen zerstört, ein Eingriff in die kristallisierten Bereiche der Faser jedoch noch nicht feststellbar (Fig. 6 und 7).

Dagegen war eine Verringerung des Durchschnittspolymerisationsgrades des Ausgangsmaterials zu erkennen.

1. Zellstoff vor der Mahlung	. .	DP. 1500
nach der Mahlung	. .	DP. 990
2. Zellstoff vor der Mahlung	. .	DP. 1050
nach der Mahlung	. .	DP. 610
3. Zellstoff vor der Mahlung	. .	DP. 350
nach der Mahlung	. .	DP. 250

Die Mahlprodukte wurden in 3 Versuchsreihen derselben Behandlung wie die native Faser unter-

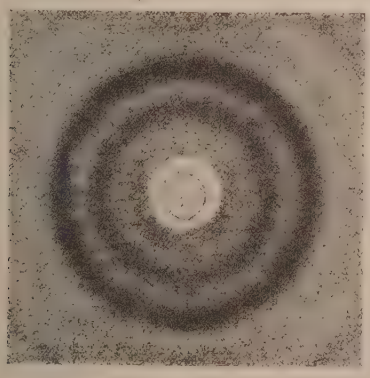


Fig. 6. Zellstoff.

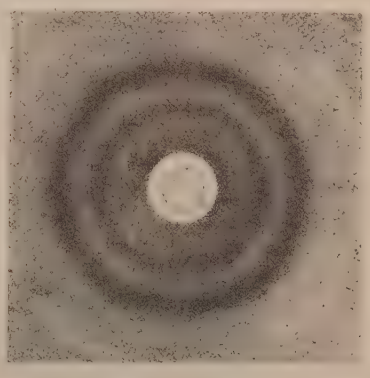


Fig. 7. Zellstoff, 240 Minuten gemahlen.

worfen: Alkalisierung mit Konzentrationen von 8—20 Proz. NaOH, Sulfidierung und Feststellung der zur vollständigen Lösung gebrauchten Zeit. Temperatur 20° (Tabelle V—VII, Fig. 8, 9, 10).

Tabelle V. Zellstoff Mahlprodukt DP. 990.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 10% NaOH	12% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5				
10				
15	3,5	4,1	1,2	1,2
20				
25				
30		17,5*)	2,5	1,2
35	20,0*)			
40				
45			13*)	4,5
50				
55				
60		15,1		8,0*)
65				
70				
75	19,0		12	
80				
85				
90				
95				
100				
105				7,5
110				
115				
120				

*) Punkt der völligen Auflösung.

Tabelle VI. Zellstoff Mahlprodukt DP. 610.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 8% NaOH	10% NaOH	12% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15	11,8	21*)	11,5	1,3	
20					
25			13,4*)		
30	14,7	19,5		4,1	
35					
40					
45	19,5*)			8,4*)	
50					
55					
60		18,2	11		5,1
65					
70					
75				7,2	
80					
85					
90	18,4				
95					7,0*)
100					

*) Punkt der völligen Auflösung.

Tabelle VII. Zellstoff Mahlprodukt DP. 250.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 6% NaOH	8% NaOH	12% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15	2,3	5,2*)	3,0	2,3	
20					
25					
30	2,8		4,8*)	2,4	2,1
35					
40					
45		5,0		4,5*)	
50	5,7*)				
55					
60			4,6		2,3
65					
70					
75				4,4	
80					
85					
90	5,6				4,0*)
95					
100					
105					
110					
115					
120					3,9

*) Punkt der völligen Lösung.

Die Verhältnisse liegen nun insofern anders, als mit abnehmendem Polymerisationsgrad das Optimum nicht mehr wie bei der nativen Faser bei einer Konzentration zwischen 12 und 14 Proz. NaOH festliegt, sondern sich verschiebt, und zwar mit abnehmendem DP. nach geringeren NaOH-Konzentrationen (Fig. 11).

Bei einem DP. des Mahlproduktes von 990 liegt die optimale Laugenkonzentration bei 12 Proz. NaOH. Bei einem DP. 610 liegt das Optimum bei einer Konzentration von etwa 10 Proz. NaOH, um bei einem DP. 250 auf 8 Proz. NaOH zu sinken. Betrachtet man die Mindestkonzentrationen an Alkali, die für eine vollständige Lösung benötigt werden, so liegen sie bei einem DP. von 990 bei 10 Proz., von 610 bei 8 Proz., von 250 bei 6 Proz. NaOH.

Analoge Verhältnisse erhält man bei der Prüfung von zwei aus technischer Viskose erhaltenen Hydratzellulosefäden.

1. Zellwolle DP. 530.
2. Zellwolle DP. 250.

Die Lösungszeit-Konzentrationskurven stimmen in diesem Fall mit den von den Mahlprodukten erhaltenen Kurven weitgehend überein (Tabelle VIII, IX, Fig. 12, 13).

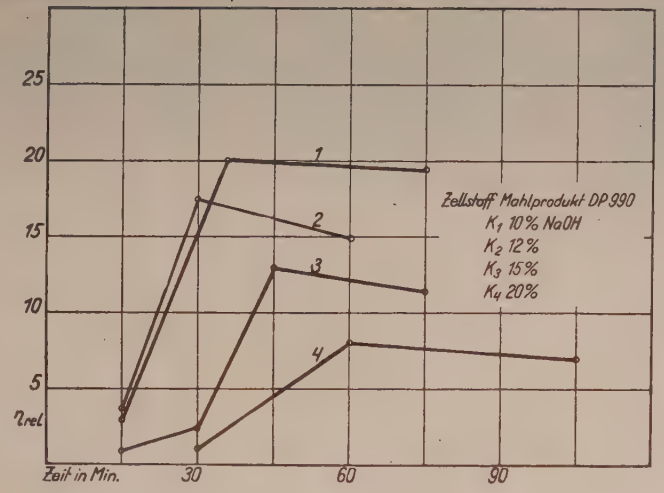


Fig. 8

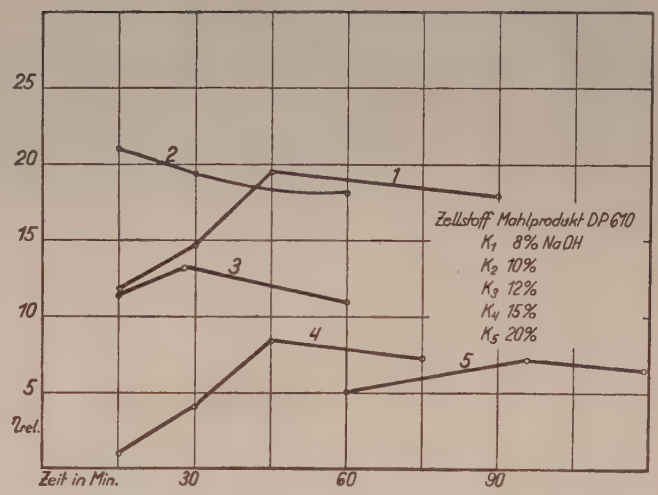


Fig. 9

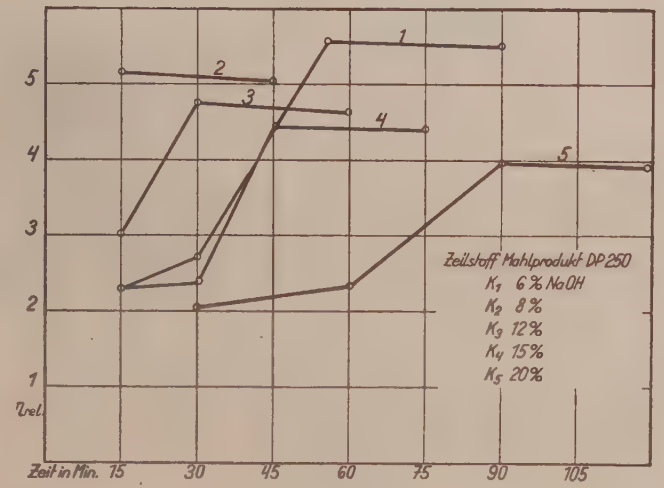


Fig. 10

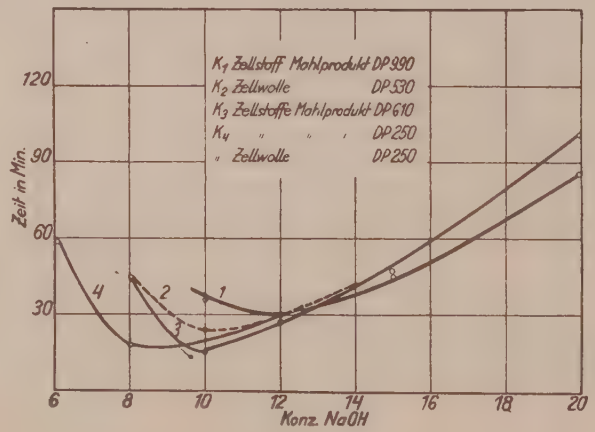


Fig. 11

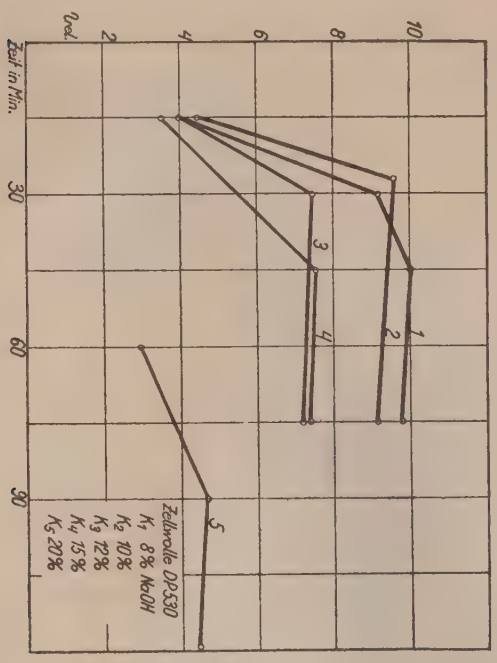


Fig. 12

Tabelle VIII. Zellwolle DP. 530.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 8% NaOH	10% NaOH	12% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15	4,0	4,4	4,0	3,6	
20					
25		9,6*)			
30	9,2		7,5*)		
35					
40					
45				7,7*)	
50					
55					
60					3,0
65					
70					
75	10,0	9,2	7,2	7,6	
80					
85					
90					4,6*)
95					
100					
105					
110					
115					
120					4,3

*) Punkt der völligen Auflösung.

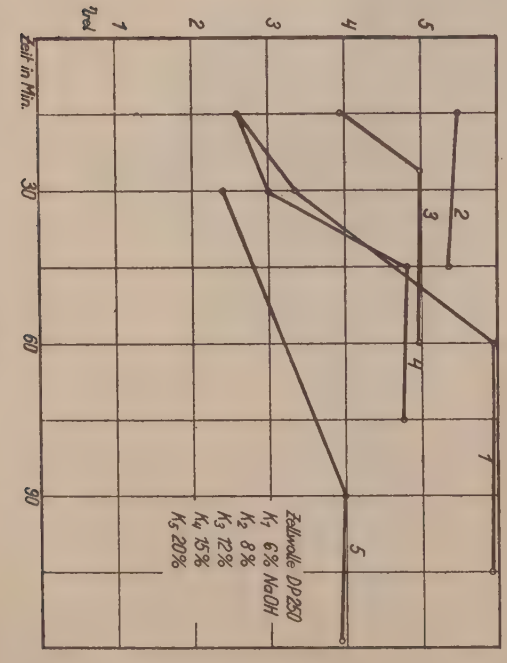


Fig. 13

Tabelle IX. Zellwolle DP. 250.

Zeit Min.	relative Viskositäten bei: 6% NaOH	8% NaOH	10% NaOH	15% NaOH	20% NaOH
5					
10					
15	2,6	5,5*)	3,9	2,6	
20					
25					
30	3,4		5,0	3,0	2,4
35					
40					
45	4,6	5,4		4,8*)	
50					
55					
60	6,0*)		5,0		3,2
65					
70					
75					
80				4,7	
85					
90					4,0*)
95					
100					
105	6,0				

*) Punkt der völligen Auflösung.

Die Ergebnisse zeigen den Einfluß der Struktur des Zellulosematerials auf dem gesamten hier verfolgten Reaktionsablauf. Wenn wir die native Faser betrachten, so liegt bei Produkten jeden Abbaugrades die zur völligen Auflösung führende

NaOH-Konzentration in dem bestimmten Bereich zwischen 10 und 20 Proz. NaOH. Es besteht ein ausgeprägtes Optimum bei Konzentrationen zwischen 12 und 14 Proz. NaOH. Wird nun die gewachsene Struktur der nativen Faser zerstört und zwar einmal durch Mahlung, dann verschieben sich die erforderlichen NaOH-Konzentrationen. Sie werden mit steigendem Abbaugrad kleiner.

Dabei hat durch die Mahlung ein Eingriff in die kristallisierten Bereiche der nativen Zellulose nicht stattgefunden, wie die Röntgenaufnahmen erkennen lassen.

Den gleichen Effekt erhält man, wenn die Strukturzerstörung nicht durch Mahlung, sondern durch die noch weitgehendere Umfällung bewirkt wird, bei der auch gleichzeitig ein Eingriff in die kristallisierten Bereiche der nativen Zellulosefaser stattfindet. Auch hier erkennt man die gleiche Verschiebung der zur vollständigen Lösung erforderlichen NaOH-Konzentration. Hieraus ergibt sich, daß der gesamte Reaktionsablauf in erster Linie bestimmt wird durch Faktoren, die mit dem morphologischen Bau der nativen Faser zusammenhängen. Vernichtet man diesen Einfluß durch Zerstörung der gewachsenen Struktur, dann verändern sich die Verhältnisse vollkommen, und man erkennt den maßgeblichen Einfluß der Molekülgröße, wobei es vollkommen gleichgültig ist, ob das verwendete Material das Gitter der nativen oder der Hydratzellulose zeigt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Diskussionsbemerkungen zu den Vorträgen Löbering und Jung:

Ostwald: Ist bei der Bestimmung der Alkalilöslichkeit der Zellulose das Verhältnis Zellulose: Lösungsmittel konstant gehalten worden? Wie wirkt sich die Abhängigkeit von der Bodenkörperregel aus?

Löbering: In getrennten Arbeiten hiervon wurde die Gültigkeit der Bodenkörperregel im System Zellulose: NaOH-Lösungen untersucht. Darüber soll nach Abschluß einmal im gesamten berichtet werden.

Matthes: Handelt es sich bei der von Herrn Jung vorgetragenen Arbeitsweise um eine Methode, die vielleicht auch in der Fachgruppe Anwendung finden könnte?

Löbering: Zunächst nicht. Die von Herrn Jung vorgetragenen Ergebnisse entstammen vielmehr einer rein grundlagenmäßigen Untersuchung über den Alkalisierungsprozeß und Sulfidierungsprozeß. Es sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, welche Konzentrationen an NaOH jeweils bei ganz definierten strukturellen Verhältnissen benötigt würden, um günstigste Vorbedingungen für eine nachfolgende Suldifierungsreaktion zu liefern. Immer mußten dann natürlich den Verhältnissen entsprechend auch die Suldifierungsbedingungen jeweils soweit variiert werden, bis auch sie für den untersuchten Fall von sich aus die optimalen waren. Ich könnte mir allerdings vorstellen, daß später doch einmal die beschriebene Versuchsführung auf eine Fachgruppen-Methode angewandt werden sollte.

Matthes: Mich würden hier besonders auch die Filterwerte interessieren. Ferner, inwieweit hat hier wohl die native Struktur einen Einfluß?

Löbering: Nachdem bisher die Versuchsführung so war, daß Material untersucht wurde, an dem sukzessive die native Struktur vernichtet worden war, um deren Einfluß auszuschalten, glaube ich, daß auch umgekehrt das mehr oder weniger starke Vorhandensein der Biostrukturen beobachtet werden könnte. Somit hätte man, wie gesagt, die Möglichkeit, an Zellstoffen verschiedener Provenienz die Struktureinflüsse zu erkennen.

Lieser: Wurden bei den Versuchen normale Mengen CS_2 angewandt, also etwa 30 Proz.?

Löbering: In den Schüttelversuchen von K. Jung wurde absichtlich ein großer Überschuß genommen, um die Reaktionsverhältnisse klar zu gestalten. Für den entsprechenden technischen Prozeß kommen selbstverständlich normale und sogar geringere Ansatzmengen in Frage.

Pfeiffer: Wie hoch ist etwa das Xanthatverhältnis?

Löbering: Bei den Schüttelversuchen kann man ohne weiteres sehr hoch kommen. Zur Zeit wird der Xanthogenierungsverlauf eingehend verfolgt. Er geht wohl immer bis zu einem bestimmten Endpunkt. Für technische Zwecke rechnen wir mit Xanthogenierungsgraden von normaler Höhe (50—60).

Eisenhut: Wirtschaftliche Bemerkung:

Es ist falsch, die Forderung aufzustellen, daß Zellwolle billiger wird; sie muß vielmehr gebrauchstüchtiger werden. Dies ergibt sich klar aus einem Vergleich des Verkaufspreises und der Rohstoffkosten von Zellwoll- bzw. Baumwollhemden. Der Anteil des Rohstoffs am Preis des Hemdes ist so gering, daß eine Senkung desselben für ein Zellwollhemd auf den gleichen Anteil des Baumwollhemdes im Gesamtpreis etwa 2 Proz. ausmacht. Der Gebrauchswertunterschied ist aber 1:6 bis 1:3. Hieraus ergibt sich klar die Forderung, ungeachtet des Zellwollepreises, die Gebrauchstüchtigkeit der Zellwolle zu steigern, und eventuell sogar eine Kostensteigerung für die Zellwollerzeugung in Kauf zu nehmen.

Vergleich zwischen Baumwolle- und Zellwollehemd:

Aus Baumwolle 4—5 RM
25 Pf. Kosten des Rohstoffes,
100mal getragen.

Aus Zellwolle 4—5 RM
35 Pf. Kosten des Rohstoffes,
15—35mal getragen.

Aus dem Forschungsinstitut der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim/Donau.

Der Spinnvorgang an der technischen Spinnmaschine.

I. Die röntgenographische Untersuchung des Spinnprozesses und die Ermittlung der Verstreckungskurven.

Von G. Krebs (Kelheim/Donau). (Eingegangen am 5. November 1941)

Die mit vorliegender Arbeit begonnene Untersuchungsreihe soll sich mit der Entstehung der Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefäden in der Spinnmaschine befassen und damit einen Beitrag zur Aufklärung dieses zeitlich rasch verlaufenden Prozesses liefern.

O. Kratky[1]) und P. H. Hermans[1]) haben sich in einer Reihe von grundlegenden Arbeiten eingehend mit dem Deformationsvorgang der hochgequollenen Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefasern befaßt, um den Mechanismus, der diesem Vorgang zugrunde liegt, kennenzulernen und einen tieferen Einblick in die innere Struktur der Zellulose zu bekommen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten bilden die Grundlage für die vorliegende und die noch nachfolgenden Arbeiten.

In der vorliegenden Mitteilung wird der Orientierungsverlauf und die Zunahme der Reißfestigkeit der in der Spinnmaschine entstehenden Fasern behandelt. Es wird auf die Untersuchungsmethodik näher eingegangen und in der zweiten Hälfte dieser Arbeit ein Verfahren beschrieben, das die Erfassung des plastischen Zustandes der entstehenden Spinnfasern, die Erfassung des Verstreckungsverlaufes und die Beeinflussung dieses Verstreckungsvorganges durch die in der Spinnmaschine vorgesehene mechanische Verstrekkungseinrichtung ermöglicht.

In den später folgenden Mitteilungen soll über die Veränderung des Verlaufes der Verstreckungskurven berichtet werden, die durch verschiedene Reife der zum Spinnen verwendeten Viskose, durch die jeweils gewählte Größe des Titers bzw. Querschnittes der gesponnenen Faser, weiterhin durch Einschaltung eines Nachbehandlungsbades beim Spinnen oder durch eine getrennte Koagulation und Regeneration des Spinngutes oder durch eine anders gewählte Spinnanordnung hervorgerufen werden.

Auf röntgenographischem Wege soll untersucht werden, ob und wie sich der kristallisierte Anteil der entstehenden Hydratzellulosefasern beim Spinnprozeß selbst ändert, und wie groß die Zunahme dieser Bereiche beim Trocknen ist, und ob eine Abhängigkeit zwischen dieser Zunahme vom Orientierungsgrad besteht.

Mit diesen Arbeiten soll aber auch ein praktisches Ziel angestrebt werden, nämlich die Ausarbeitung einer Methode zur raschen Ermittlung der günstigsten Spinnbedingungen für eine anders beschaffene Viskose.

In vorliegender Mitteilung werden folgende Fragen behandelt:

1. Längs welcher Strecke erfolgt die Orientierung, wieweit ist die Festigkeitszunahme der Faser durch den Orientierungsvorgang bedingt, und wie ist der Orientierungszustand des Fadens knapp nach dem Austritt aus der Spinndüse?
2. Wie ist der Deformationsverlauf des Zellulosefadens in der Spinnmaschine und welche Rückschlüsse kann man aus den Deformations- oder Verstreckungskurven auf die Wirksamkeit der Spinnanordnung ziehen?

Versuchsmethode:

Die Schwierigkeiten dieser Untersuchungen liegen darin, daß die Entstehung der Xanthogenat- bzw. Hydratzellulosefasern in der Spinnmaschine ein zeitlich sehr rasch verlaufender Vorgang ist. Zur Erfassung des Orientierungsvorganges am Spinnstrange stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, nämlich:

1. die direkte Erfassung des Orientierungszustandes am gesponnenen Strang in der Spinnmaschine selbst und
2. das Herausschneiden des Faserstranges aus der im Betrieb befindlichen Spinnmaschine und anschließender Untersuchung des quasi eingefrorenen Orientierungszustandes.

Das erste Verfahren stellt höhere apparative Anforderungen, gestattet aber auch einen Einblick in die mengenmäßigen Anteile der kristallisierten und amorphen Hydratzellulose während des Spinnvorganges. Die Apparatur für diese

[1]) Mitteilungen der beiden Reihen „Zum micellaren Aufbau und Deformationsmechanismus der Faserstoffe" von O. Kratky und Mitarbeitern und „Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose" von P. H. Hermans und Mitarbeitern. (Zum größten Teil in der Kolloid-Zeitschrift erschienen.)

Untersuchungsmethode wurde nun fertiggestellt und die Arbeiten werden in nächster Zeit aufgenommen.

Die zweite Methode, bei der der herausgeschnittene Strang in der betriebsüblichen Weise entsäuert, entschwefelt und getrocknet wird, ermöglicht unter der Voraussetzung, daß durch die Nachbehandlung und durch das Trocknen die Orientierung nicht geändert wird, die Erfassung des Orientierungsverlaufes zwecks einer Gegenüberstellung zu den Veränderungen der textilen Eigenschaften. Die dazu erforderliche Annahme, daß sich die Orientierung beim Trocknen im spannungslosen Zustand nicht merklich ändert, konnte durch Röntgenaufnahme von spinnassen Präparaten bewiesen werden.

Zur Beurteilung des Orientierungsverlaufes wurde die in der letzten Gemeinschaftsarbeit von P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer[2]) angegebene Kennzahl, die durch den Winkel α_h ausgedrückt wird, herangezogen. Dieser Wert ist der photometrisch bestimmten Intensitätskurve der A_0-Interferenz entnommen und stellt den Winkel dar, der von dem Äquator und der Stelle der A_0-Interferenz eingeschlossen wird, bei welcher die Intensität auf die Hälfte ihres Äquator-Wertes abgesunken ist. Die Auswertung erfolgte visuell durch Einordnen der Röntgenaufnahmen in eine Reihe von photometrisch vermessenen Diagrammen[3]).

Die verwendeten Fasersträngen wurden der im Betrieb befindlichen Spinnmaschine entnommen. Die Länge der Spinnstränge erstreckte sich, wie in Fig. 1a ersichtlich ist, von Punkt I bis Punkt IV und im Spinnschema (Fig. 1b) von Punkt I′ bis Punkt IV′. Um Längenfehler, die durch zeitlich nicht exaktes Herausschneiden an den betreffenden Stellen bedingt sein können, möglichst auszuschalten, wurden jeweils eine größere Anzahl von Strängen entnommen, der Mittelwert der Längen bestimmt und zu den Untersuchungen nur das Strangmaterial verwendet, das innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 1{,}5$ cm, zu diesem Mittelwert lag.

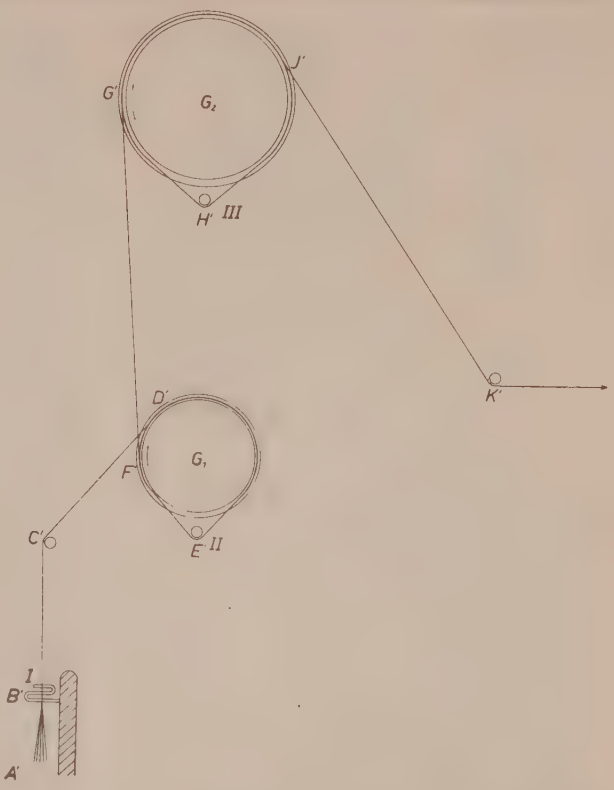


Fig. 1a. Schema der Einbadspinnmaschine. Die Verstreckung erfolgt zwischen den zwei verschieden rasch laufenden Galetten G_1 und G_2. Bei A befindet sich das Fällbad, B′ ist ein Abstreifer und C′, E′, H′, K′ sind Fadenführer.

Von den Fasersträngen wurden sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand Längenvermessungen vorgenommen. Von der Länge des Spinnstranges kurz vor dem Herausschneiden bis zur Länge im trockenen Zustand erfolgt eine zweimalige Schrumpfung. Die erste Schrumpfung, die schon im Moment des Herausschneidens sprunghaft einsetzt, ist auf den elastischen Anteil der Längsverformung zurückzuführen; die zweite Längenverminderung tritt beim Trocknen ein.

Die Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurde nach der oben beschriebenen zweiten Methode durchgeführt.

Der Strang wurde nun in gleich lange Stücke geteilt und diese für die röntgenographischen Untersuchungen und für die textiltechnische Prüfung verwendet.

Von den textilen Eigenschaften wurden bestimmt:

[2]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

[3]) Für die Überlassung der Diagramme sei Herrn Kratky bestens gedankt.

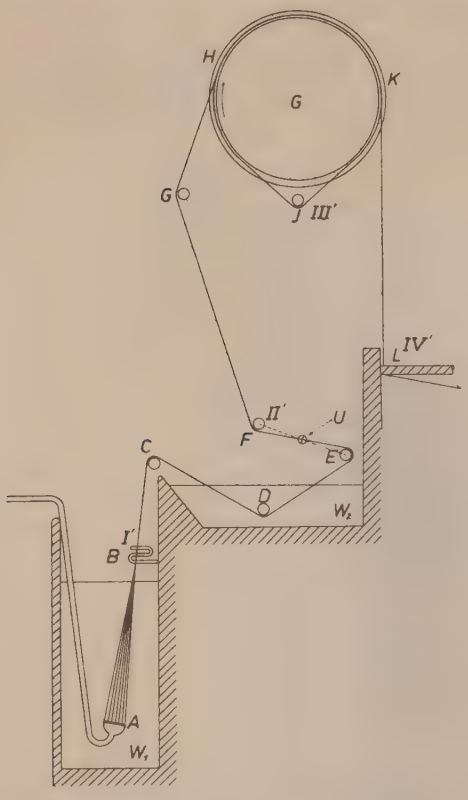


Fig. 1b. Schema der Zweibadspinnmaschine. Das erste Bad befindet sich im Trog W_1, das zweite im Trog W_2. A ist die Spinndüse, B ein Abstreifer, C, D, G, I sind Fadenführer. Die Verstreckung erfolgt durch eine Fadenbremse, die in der Zeichnung durch F und E gekennzeichnet und um eine Achse U drehbar ist. G ist eine Galette, und bei L verläßt der Spinnfaserstrang die Spinnmaschine.

1. Die Bruchdehnung, das ist die maximale Dehnung bei der die Faser eben zerreißt.
2. Die Reißfestigkeit in g/Den.
3. Der Titer in Denier, aus welchem der Querschnitt zur Bestimmung der Verstreckungskurven errechnet wurde.

Zu den Ergebnissen der Reißfestigkeit muß hinzugefügt werden, daß die Festigkeitskurven kein einwandfreies Bild über den tatsächlichen Verlauf der Festigkeit liefern, da nach der in der Praxis üblichen Methode nicht der Titer bzw. Querschnitt der Faser im Augenblick des Reißens, sondern der Ausgangstiter bzw. Querschnitt vor dem Beginn des Reißens in Rechnung gestellt wird[4]). Besitzt ein Untersuchungsmaterial eine hohe Bruchdehnung, wie dies bei den späteren zu beschreibenden Proben in Spinndüsennähe der Fall ist, dann wird durch die hohe Bruchdehnung der Titer bzw. Querschnitt verkleinert. Würde man diesen Querschnitt der Berechnung zugrunde legen, dann müßte die Festigkeit schon bei einem höheren Wert einsetzen und die ganze Kurve etwas flacher verlaufen.

In der Einbadspinnmaschine (Fig. 1a) erfolgt die Verstreckung der Fasern durch zwei verschieden rasch laufende Galetten G_1 und G_2. In der Zweibadspinnmaschine (Fig. 1b) wird die Verstreckung durch eine Fadenbremse (FE) bewirkt. Die Größe der Verstreckung wird in der im Betrieb üblichen Weise bei der Einbadspinnmaschine durch das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Galetten ausgedrückt, im zweiten Fall dient als Maß der Verstreckung die Angabe des Winkels, der von der Fadenbremse FE und der Fadenführung FG mit F als Scheitel eingeschlossen wird.

Da in diesen Untersuchungen der Einfluß der Spinnanordnung (Verstreckungseinrichtung, Badstrecke usw.) auf die Faserbildung aufgezeigt werden soll, so müssen an dem herausgeschnittenen und geschrumpften Spinnfaserstrang die Abschnitte ermittelt werden, die im Zeitpunkt der Entnahme aus der Spinnmaschine von markanten Punkten der Spinnanordnung (in Spinnschema Fig. 1a und 1b, C, D, E usw.) begrenzt waren.

Die Punkte II und III, ferner II' und III' (siehe Spinnschema Fig. 1a und 1b) wurden an dem entnommenen Spinnfaserstrange dadurch bestimmt, daß in gleicher Weise, wie oben beschrieben wurde, Teilstücke des Spinnstranges I—II, II—III, III—IV und I'—II', II'—III', III'—IV' herausgeschnitten und ebenso wie die großen Stränge behandelt und vermessen wurden. Die Ermittlung der in der Abszisse der folgenden Figuren eingetragenen Punkte C, D, E usw. erfolgte unter Zuhilfenahme des Bruchdehnungsverlaufes, der in erster Näherung ein Bild über den Schrumpfungsverlauf wiedergibt.

Die Vermessungsergebnisse eines zu diesen Untersuchungen verwendeten Spinnfaserstranges sind als Beispiel in der nachstehenden Tabelle I ersichtlich.

Versuchsergebnisse.

Vorerst sollen die Aufnahmen besprochen werden, die die Annahme rechtfertigen, daß durch die Nachbehandlung und das Trocknen der Fasern keine merkliche Änderung des Orientierungs-

[4]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. 86, 107 (1939).

Tabelle I. Spinnproben aus der Zweibadspinnmaschine Serie 300—400.

Verstreckung 75°. Abzugsgeschwindigkeit 60 m.

Strang Nr.	Ausschnitt[1])	Sollänge[2]) m	Naßlänge m	Trockenlänge m
1	I—IV	3,218	2,92	2,78
2			2,96	2,80
3			2,92	2,765
4			2,81	2,695
5			2,91	2,76
6			2,94	2,795
7			2,945	2,785
8			2,975	2,81
9			2,930	2,785
10			2,725	2,580
11			2,945	2,795
12			2,920	2,765
Mittelwert:	I—IV	3,218	2,910	2,760

Differenz zwischen Soll-[3]) und Naßlänge in Proz.: 9,59

Differenz zwischen Soll-[3]) und Trockenlänge in Proz.: 14,23

Strang Nr.	Ausschnitt[1])	Sollänge[2]) m	Naßlänge m	Trockenlänge m
1	I—II	0,678	0,56	0,510
2			0,568	0,520
3			0,55	0,495
4			0,575	0,520
5			0,572	0,520
6			0,572	0,515
7			0,57	0,515
8			0,572	0,515
Mittelwert:	I—II	0,678	0,567	0,514

Differenz zwischen Soll-[3]) und Naßlänge in Proz.: 16,37

Differenz zwischen Soll-[3]) und Trockenlänge in Proz.: 24,18

Strang Nr.	Ausschnitt[1])	Sollänge[2]) m	Naßlänge m	Trockenlänge m
1	II—III	1,485	1,34	1,27
2			1,325	1,265
3			1,335	1,265
4			1,33	1,270
5			1,315	1,250
6			1,33	1,250
7			1,335	1,28
8			1,31	1,275
Mittelwert:	II—III	1,485	1,328	1,265

Differenz zwischen Soll-[3]) und Naßlänge in Proz.: 10,57

Differenz zwischen Soll-[3]) und Trockenlänge in Proz.: 14,81

Strang Nr.	Ausschnitt[1])	Sollänge[2]) m	Naßlänge m	Trockenlänge m
1	III—IV	1,055	1,015	0,970
2			1,01	0,970
3			0,99	0,945
4			1,005	0,960
5			0,99	0,955
6			1,01	0,975
7			1,005	0,975
8			0,965	0,930
Mittelwert:	III—IV	1,055	0,999	0,960

Differenz zwischen Soll-[3]) und Naßlänge in Proz.: 5,31

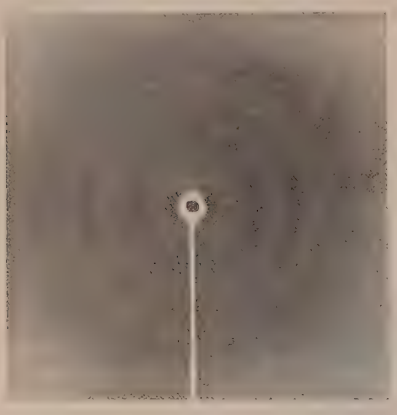
Differenz zwischen Soll-[3]) und Trockenlänge in Proz.: 9,00

Ausschnitt	Sollänge m	Naßlänge m	Trockenlänge m
Ausschnitte: I′—II′	0,678 m	0,567 m	0,514 m
II′—III′	1,485 m	1,328 m	1,256 m
III′—IV′	1,055 m	0,999 m	0,960 m
Gesamtlänge: I′—IV′	3,218 m	2,894 m	2,739 m
Mittelwert: I′—IV′		2,910 m	2,760 m

[1]) Länge aus dem Spinnschema Fig. 1b ersichtlich.
[2]) An der Spinnmaschine bestimmt.
[3]) Bezogen auf die Sollänge.

zustandes hervorgerufen wird[5]). Diese Aufnahmen sind von Präparaten hergestellt, die aus der Spinnmaschine herausgeschnitten und in zwei Teile geteilt wurden. Von einer Hälfte wurde im spinnassen Zustand eine Röntgenaufnahme gemacht, die andere Hälfte wurde der gleichen Nachbehandlung unterworfen, wie die zu diesen Untersuchungen verwendeten Faserstränge. Das Diagramm (Fig. 2) zeigt nun den Orientierungszustand im spinnassen, das Diagramm (Fig. 3) zeigt die Orientierung im trockenen Zustand. Obwohl die A_0-Interferenz von einer Interferenz, die von der Schwefelsäure herstammt, etwas überdeckt ist, so kann man doch aus diesen beiden Diagrammen erkennen, daß der Orientierungszustand etwa der gleiche ist. Auf dieselbe Art wurde eine Probe von etwa 10 cm Abstand von der Spinndüse zur Aufnahme gebracht. Fig. 4 zeigt das Diagramm der spinnassen, Fig. 5 das Diagramm der trockenen Faser. Bei diesen Aufnahmen kann man feststellen, daß die Intensität des Diagrammes nach dem Trocknen zunimmt,

[5]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. 96, 30 (1941).



227

Fig. 2. Röntgendiagramm des Faserbündels im spinnnassen Zustande.

217

Fig. 4. Röntgendiagramm des Faserbündels in Spinndüsennähe im spinnassen Zustande.

228

Fig. 3. Röntgendiagramm des gleich verstreckten Präparates wie in Fig. 2, aber im trockenen Zustande.

218

Fig. 5. Röntgendiagramm des gleich verstreckten Präparates wie in Fig. 4 aber im trockenen Zustand.

was nach P. H. Hermans, O. Kratky und Mitarbeiter[6]) gleichbedeutend mit einer Zunahme der kristallisierten Bereiche ist.

In den Fig. 6, 7 und 8 sind der Bruchdehnungs-, der Festigkeitsverlauf und auch die Zunahme der Orientierung festgehalten. Auf der Ordinate des Diagrammes sind die Reißfestigkeits- bzw. Bruchdehnungswerte wie die α_h-Werte aufgetragen.

Auf der Abszisse sind die fortlaufenden Nummern der Faserproben eingetragen. Die Zeichen oberhalb der Abszisse beziehen sich auf die betreffenden Stellen des Spinnschemas Fig. 1a und 1b.

Fig. 6 zeigt die Untersuchungsergebnisse eines Faserstranges aus der Einbadspinnmaschine. Der steile Abfall des Bruchdehnungsverlaufes wird bei Faserprobe 26 unterbrochen und verläuft von da ab fast gleichbleibend. Ein merklich steilerer Anstieg der Reißfestigkeit ist von Faserprobe 22 bis 30 zu erkennen. Von dieser Probe steigt die Kurve bis zu Faserprobe 42 noch im geringen Maße an und von da ab bleibt der Festig-

[6]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

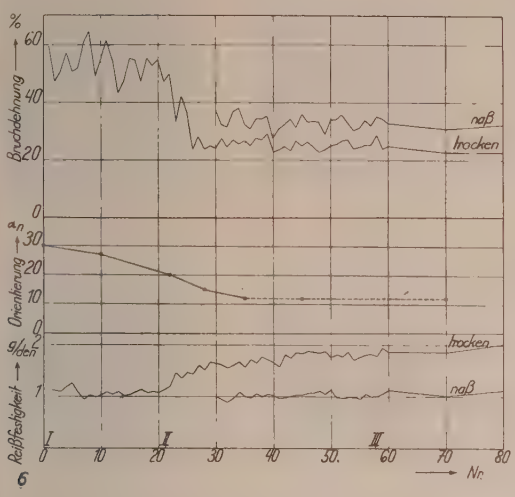


Fig. 6.
Verlauf der Bruchdehnung, der Orientierung und der Reißfestigkeit des Spinnstranges aus der Einbadspinnmaschine. Auf der Abszisse sind die vom Punkt I des Spinnschemas Fig. 1a beginnenden Faserproben fortlaufend eingetragen, 10 Faserproben haben eine Länge von 300 mm. Die Zahlen oberhalb der Abszisse beziehen sich auf die entsprechenden Stellen in dem Spinnschema Fig. 1a.

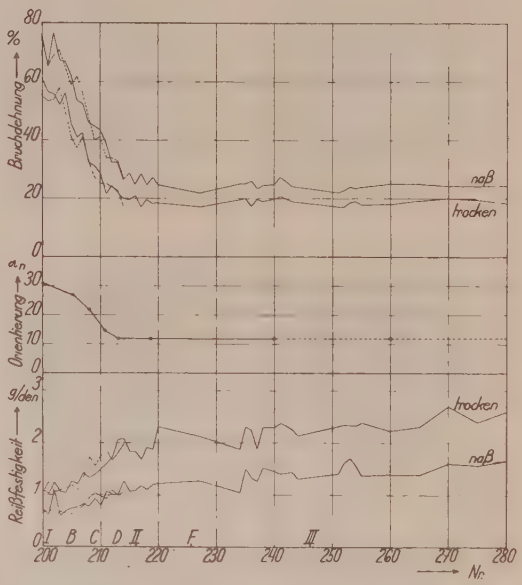


Fig. 7. Verlauf der Bruchdehnung, der Orientierung und der Reißfestigkeit des Spinnstranges Serie 200 bis 300 aus der Zweibadspinnmaschine. Die Verstreckung betrug 165°, die Abzugsgeschwindigkeit war 50 m/Min. Auf der Abszisse sind die mit Punkt I′ in dem Spinnschema Fig. 1b beginnenden Faserproben fortlaufend eingetragen. 10 Faserproben haben eine Länge von 300 mm. Die Zeichen oberhalb der Abszisse beziehen sich auf die gleichbezeichneten Stellen des Spinnschemas Fig. 1b.

——— Doppelbestimmung ausgeführt an zwei Spinnfasersträngen.

keitswert konstant. Schon an der Stelle I zeigt die Probe einen Orientierungsgrad von α_h etwa 30°. Die Faserprobe 22 besitzt ein α_h von etwa 20°, die Probe 28 einen α_h-Wert von 15°, und Faserprobe 35 weist einen Orientierungsgrad von α_h gleich 12° auf. Von dort ab ist eine merkliche Änderung der A_0-Interferenz nicht mehr festzustellen.

Fig. 7 zeigt die Untersuchungsergebnisse eines Faserstranges, der in der Zweibadspinnmaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 m und einem Verstreckungswinkel von 165° gesponnen wurde.

Der Abfall der Bruchdehnungskurve ist bei Faserprobe 20 beendet. Weiterhin ist kein merklicher Abfall zu verzeichnen. Die Reißfestigkeitskurve zeigt ein ähnliches Verhalten; es ist allerdings gegen das Ende des Stranges hin noch ein kleiner Anstieg in den Festigkeitswerten zu verzeichnen. Die Orientierung ist bei Faserprobe 13 praktisch beendet.

In Fig. 8 sind die Ergebnisse eines Faserstranges wiedergegeben, der ebenfalls in der Zweibadspinnmaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 m unter einem Verstrekkungswinkel von 75° gesponnen wurde. Der an Stelle I vorhandene Bruchdehnungswert sinkt rasch ab und ist bei Faserprobe 20 an einem gleichmäßig weiterlaufenden Wert angelangt. Aus der Reißfestigkeitskurve kann man entnehmen, daß der Anstieg wie in dem früheren Bild bei Punkt 20 praktisch beendet ist. Die Orientierung ist bei Faserprobe 14 ebenfalls als beendet anzusehen.

Um sich über die Verhältnisse, die bei jenem Spinnstrangteil vorliegen, der von der Düse bis zu Punkt I unseres Schemas reicht, zu orientieren, wurde auch dieser Teil textiltechnisch und röntgenographisch untersucht. Es zeigt sich, das sich die Textilprüfungsdaten in diesem Teil kaum merklich ändern und etwa die gleichen Werte aufweisen wie die Probe I. Die Röntgenaufnahmen werden in der nächsten Fig. 9 gezeigt.

Diese wurden von Faserproben gemacht, die sich über den Spinnstrang von etwa 10 cm Düsenabstand

bis zum Austritt aus der Spinnmaschine erstrecken. Die ersten vier Aufnahmen zeigen die Orientierungsverhältnisse des Teiles, der sich zum Zeitpunkt der Probeentnahme noch im ersten Fällbad befunden hat. Schon im geringen Abstand von der Spinndüse entspricht die Orientierung einem α_h-Wert von etwa 48°.

Bis zu Diagramm 300 nimmt die Orientierung zu und beträgt an dieser Stelle α_h gleich 40°. Von da ab bis zu Diagramm 314 ist eine stärkere Orientierungszunahme erkenntlich. Die Orientierung des Diagrammes 314 (Faserprobe 314) zeigt einen α_h-Wert von 12° und ist von da ab als beendet anzusehen. Auffallend ist die Schärfe der A_0-Interferenz am Beginn dieser Aufnahmeserie. Weiterhin kann man an diesen Aufnahmen den von B. Baule, O. Kratky und R. Treer[6a]) beschriebenen Blättchen-Effekt gut beobachten.

Das gleiche Verhalten ist auch aus den anderen Aufnahme-Serien zu beobachten. Als Beispiel sei hier noch die Aufnahme-Serie 200—300 in Fig. 10 gezeigt, diese Aufnahmen entsprechen dem Spinnstrang, dessen Textilwerte in Fig. 7 gezeigt werden.

Aus diesem Ergebnis geht hervor, daß die Orientierung in den vorliegenden Fällen bereits zu einem Zeitpunkt als beendet anzusehen ist, in welchem noch ein weiterer Anstieg der Reißfestigkeit des Fasermaterials zu beobachten ist. Aus diesem Verhalten kann die Annahme gemacht werden, daß neben dem Orientierungsvorgang ein zweiter Prozeß parallel verlaufen muß, der ebenfalls zur Erhöhung der Reißfestigkeit beiträgt.

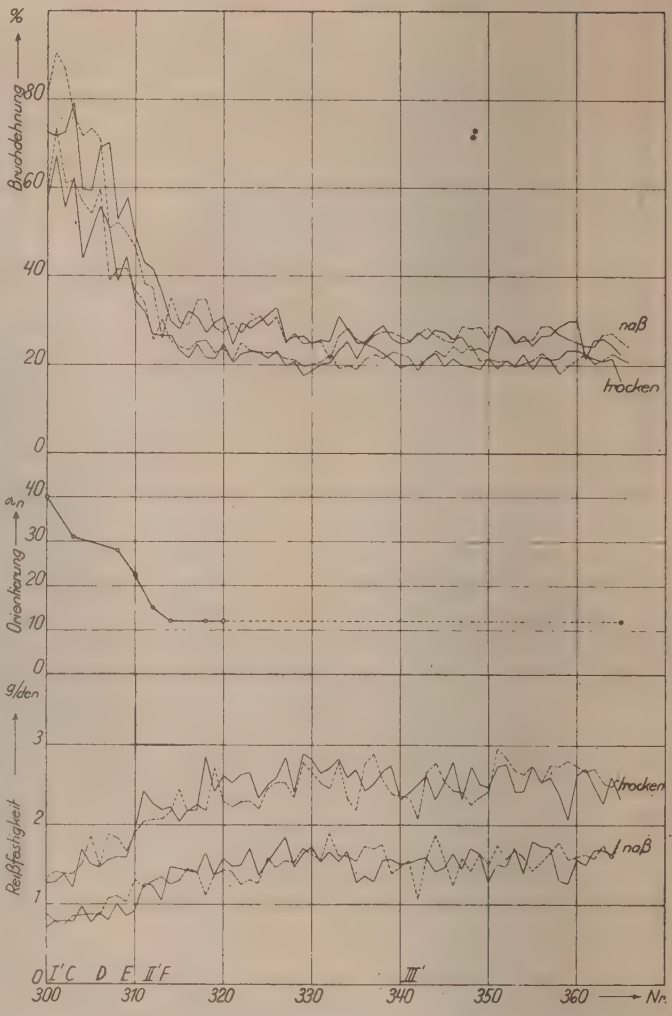


Fig. 8. Verlauf der Bruchdehnung, der Orientierung und der Reißfestigkeit des Spinnstranges Serie 300 bis 400. Die Verstreckung betrug 75°, die Abzugsgeschwindigkeit war 60 m/Min. Auf der Abszisse sind die im Punkte I' des Spinnschemas Fig. 1 b beginnenden Faserproben fortlaufend eingetragen. 10 Faserproben haben eine Länge von 400 mm. Die Zeichen oberhalb der Abszisse beziehen sich auf die gleichbezeichneten Stellen in dem Spinnschema Fig. 1 b. — — Doppelbestimmung ausgeführt an zwei Spinnfasersträngen.

Hält man sich vor Augen, daß ein Zerreißen der Faser kaum quer durch die kristallisierten Bereiche, wegen der hier vorliegenden starken Bindungskräfte, sondern zwangsläufig an schwächeren Stellen, also quer durch die amorphen Bereiche erfolgen wird, dann muß sich, da man von einer merklichen Vergrößerung der Micellen absehen kann, dieser eben erwähnte zweite Prozeß in den amorphen Bereichen abspielen.

Eine Verfestigung der amorphen Bereiche könnte so gedeutet werden, daß entweder eine weitgehende Vernetzung in diesen stattfindet oder eine Ausheilung der im Verlauf des chemischen Prozesses entstehenden inneren Faserschäden er-

6a) B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. Abt. B 50, 255 (1941), u. O. Kratky, Kolloid-Z. 96, 301 (1941).

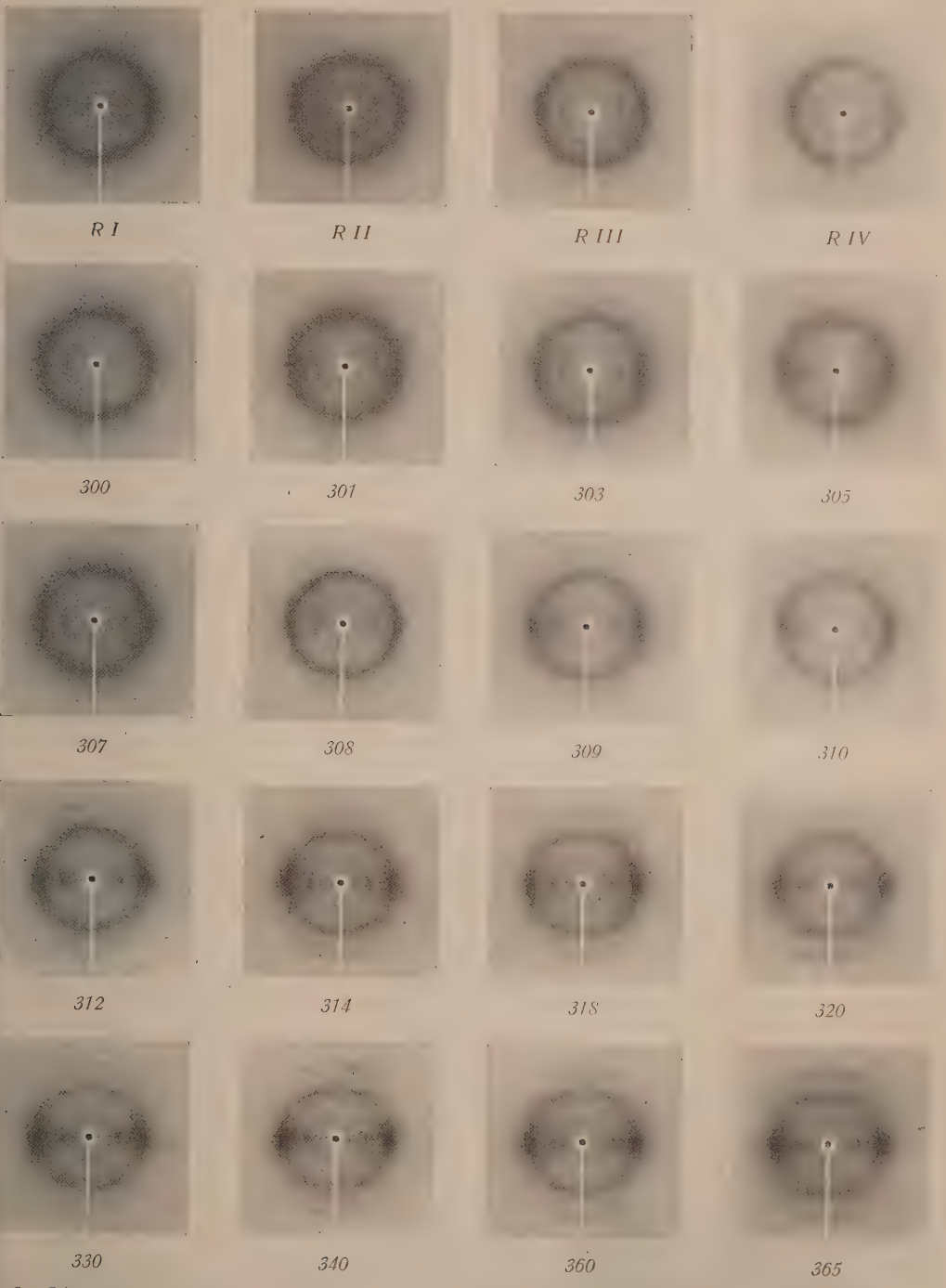


Fig. 9. Die ersten 4 Röntgenaufnahmen R I, R II, R III und R IV stammen von dem Spinnstrangteil, der sich zur Zeit der Probeentnahme noch im ersten Fällbad befunden hat und bis zum Punkt I′ in Spinnschema Fig. 1b reichte. Die übrigen Zahlen der Röntgendiagramme beziehen sich auf die in Fig. 8 auf der Abszisse angeführten Faserproben.

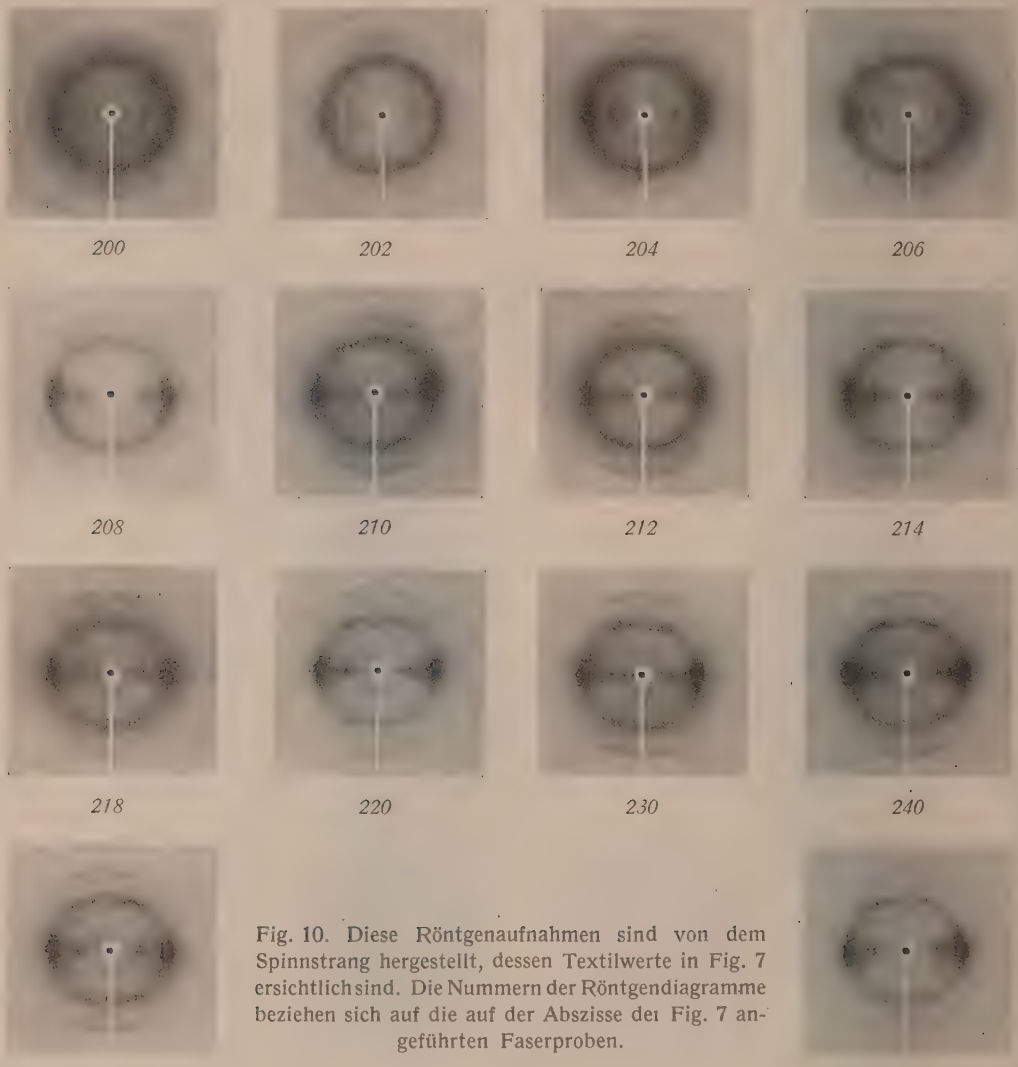


Fig. 10. Diese Röntgenaufnahmen sind von dem Spinnstrang hergestellt, dessen Textilwerte in Fig. 7 ersichtlich sind. Die Nummern der Röntgendiagramme beziehen sich auf die auf der Abszisse der Fig. 7 angeführten Faserproben.

folgt[7]). Exaktere Aussagen können erst dann gemacht werden, wenn genügend Untersuchungsmaterial vorliegt.

Die Aufnahme von Verstreckungskurven.

Für den Spinnprozeß ist es von besonderer Wichtigkeit, ein Bild über den Einsatz und die Wirksamkeit der Verstreckung zu bekommen. Aus den Untersuchungen von O. Kratky, P. H. Hermans und Mitarb.[8]) folgt die Erkenntnis, daß die günstigste Verstreckung der Faser zur Erreichung der raschesten micellaren Orientierung und der besten technologischen Eigenschaften (Festigkeit und Dehnbarkeit) im gequollenem Zustand erfolgt.

Überträgt man dies auf den technischen Spinnprozeß, dann wird man hier, wenn man ein Maximum an Orientierung erreichen will, die Faser in einem Stadium verstrecken, in welchem sie einerseits gerade hinreichende Festigkeit be-

[7]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

[8]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939); P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941); P. H. Hermans, Kolloid-Z. **97**, 38 (1941).

sitzt, um bei dem rasch vor sich gehenden Verstreckungsvorgang nicht zu zerreißen, wo sie aber andererseits noch einen möglichst hochgequollenen Zustand aufweist.

Ein gutes, wenn auch nicht exaktes Bild über den Verlauf des Verstreckungsvorganges in der Spinnmaschine erhält man, wenn man auf die Querschnittsveränderung der Faser die Kontinuitätsbedingungen der Hydrodynamik anwendet. Nicht berücksichtigt werden hierbei die Veränderungen in der Packungsdichte der Zellulose und die Veränderungen des Querschnittes, die durch das Trocknen hervorgerufen werden.

Da die Abzugsgeschwindigkeit bekannt ist und die Querschnitte an den einzelnen Stellen ermittelt werden können, so kann durch die Beziehung:

$$c_e \cdot q_e = c_x q_x$$

die Geschwindigkeit an diesen Stellen berechnet werden. In der obigen Formel bedeuten c_e Abzugsgeschwindigkeit, c_x die Geschwindigkeit des Stranges an der Stelle x, q_e der Querschnitt der fertigen Faser und q_x der Querschnitt der Stelle, von welcher die Geschwindigkeit gesucht wird. In nachfolgender Fig. 11 sind nun die so ermittelten Verstreckungskurven der bereits besprochenen Faserstränge ersichtlich, wobei unter dem Begriff Verstreckungskurven der Geschwindigkeitsverlauf des abgezogenen Faserstranges in Abhängigkeit von der Spinndüsenentfernung in der Spinn-

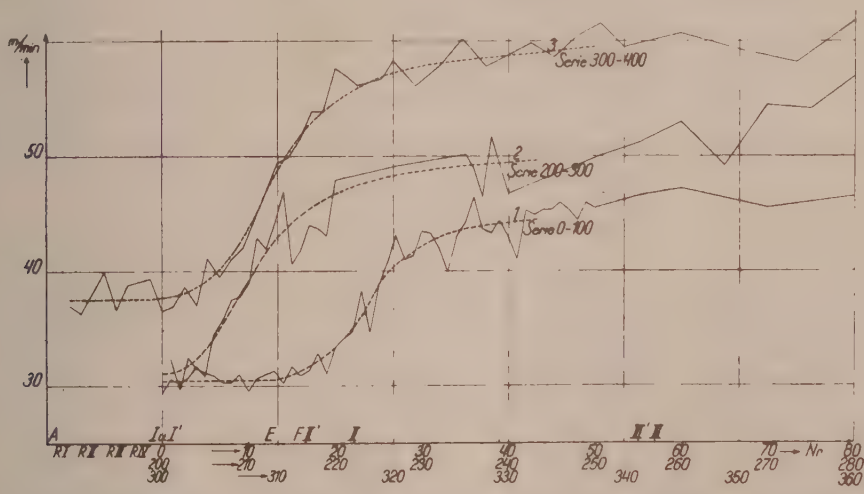


Fig. 11. Verstreckungskurven der in Fig. 6, Fig. 7 und in Fig. 8 textiltechnisch charakterisierten Spinnfaserstränge. Kurve 1 entspricht dem Einbadspinnfaserstrang (Fig. 6), Kurve 2 entspricht dem Zweibadspinnfaserstrang (Fig. 7), Kurve 3 entspricht dem Zweibadspinnfaserstrang (Fig. 8). Die Bezeichnung der Abszisse ist den oben genannten Figuren entsprechend durchgeführt.

maschine verstanden werden soll. Man kann daraus ersehen, daß der Geschwindigkeitsanstieg bei den Zweibadspinnsträngen in einem früheren Punkte einsetzt als bei dem Einbadspinnstrang, und daß die Zweibadspinnstränge eine größere Verstreckung aufweisen als der Einbadspinnstrang. Berechnet man die Verstreckung der Fasern, die sie in dem Intervall zwischen Punkt I bzw. I' und dem Abzugsorgan der Spinnmaschine (Fig. 1a und 1b) erleiden, dann ergeben sich aus den Verstreckungskurven folgende Werte:

für Spinnfaserstrang 1	Verstreckung: 1,476
für Spinnfaserstrang 2	Verstreckung: 1,601
für Spinnfaserstrang 3	Verstreckung: 1,591

wobei unter Verstreckung in diesem Intervall das Verhältnis zwischen der Abzugsgeschwindigkeit des Spinnfaserstranges und der Geschwindigkeit des Stranges im Punkte I bzw. I' verstanden werden soll.

Trotzdem die beiden, den Verstreckungskurven 1 und 2 entsprechenden Spinnfaserstränge (Verstreckungskurve 1 entspricht dem Einbadspinnstrang mit der Abzugsgeschwindigkeit 45 m/Min., Kurve 2 dem Zweibadspinnstrang mit der Abzugsgeschwindigkeit 50 m/Min.) mit verschiedener Geschwindigkeit abgezogen wurden, weisen sie im Punkte I bzw. I' fast die gleiche Geschwindigkeit auf. Man darf daher annehmen, daß der Zweibadspinnstrang in einem Stadium verstreckt wurde, in dem er noch höhere plastische Eigenschaften aufwies als der Einbadspinnstrang.

Versuchsergebnisse.

Um zu prüfen, wie weit die so ermittelten Verstreckungskurven einen Einblick in den Verstreckungsvorgang gewähren, wurden an der Zweibadspinnmaschine drei Faserstränge unter gleichen Bedingungen gesponnen und dabei lediglich die Abzugsgeschwindigkeit und zwangsweise auch einmal der Verstreckungswinkel geändert. Der erste Strang wurde mit einem Verstreckungswinkel von 35° und einer Abzugsgeschwindigkeit von 60 m/Min. gesponnen. Bei dem Spinnen des zweiten Stranges wurde die Abzugsgeschwindigkeit auf 45 m/Min. herabgesetzt. Es zeigte sich, daß die Faser bei diesem hohen Verstreckungswinkel nicht mehr gesponnen werden konnte, da der Strang wiederholt riß. Es wurde daher für diesen Versuch eine Verstreckung von 70° eingestellt. Der dritte Strang wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie der zweite gesponnen; es wurde nur die Abzugsgeschwindigkeit auf 30 m/Min. herabgesetzt. Der Endtiter der Fasern dieser drei Stränge beträgt etwa 6 Denier. Ebenfalls unter gleichen Bedingungen wie der erste Strang wurde ein Faserstrang gesponnen, dessen Fasern einen Endtiter von 3,5 Denier haben.

In der Tabelle II sind die Textilergebnisse ersichtlich. Mit fallender Abzugsgeschwindigkeit nimmt auch die Reißfestigkeit ab. Die höchste Reißfestigkeit hat der Strang, dessen Fasern einen Endtiter von 3,5 Denier haben. Diese Daten gewähren aber keinen Einblick in die Ursache für dieses Ergebnis.

Tabelle II.

Spinnfaserstrang	Reißfestigkeit in g/den. trocken	naß	Bruchdehnung trocken	naß	Titer	Abzugsgeschwindgk. m/Min.	Verstreckung Grad
60/6	2,11	1,28	17,6	25,6	5,6	60	35
45/6	1,74	1,10	20,9	31,0	5,92	45	70
30/6	1,57	0,98	21,1	36,5	5,95	30	70
60/3,5	2,61	1,63	18,0	23,4	3,5	60	35

Ziehen wir in vorliegendem Falle die Verstreckungskurven Fig. 12 zu Rate, so sehen wir, daß die Verstreckung bei den, den Kurven 45/6 und 30/6 entsprechenden Spinnfasersträngen an einer Stelle eingesetzt hat, an der diese, wie später gezeigt wird, ihre plastischen Eigenschaften schon weitgehend eingebüßt hatten.

Da die drei Stränge mit verschiedener Abzugsgeschwindigkeit gesponnen wurden, so wird der Vergleich der drei Verstreckungskurven erleichtert, wenn man an Stelle der Geschwindigkeit c_x den Ausdruck

$$\frac{c_x}{c_e} = c \text{ rel.}$$

in das Diagramm als Ordinate aufträgt (c_x ist die Geschwindigkeit des Spinnstranges an der Stelle x, c_e die Abzugsgeschwindigkeit und c rel. wird als Relativgeschwindigkeit bezeichnet). Wenn die drei Kurven einen ähnlichen Verlauf haben würden, dann müßten sie nunmehr in diesem Diagramm zur Deckung kommen.

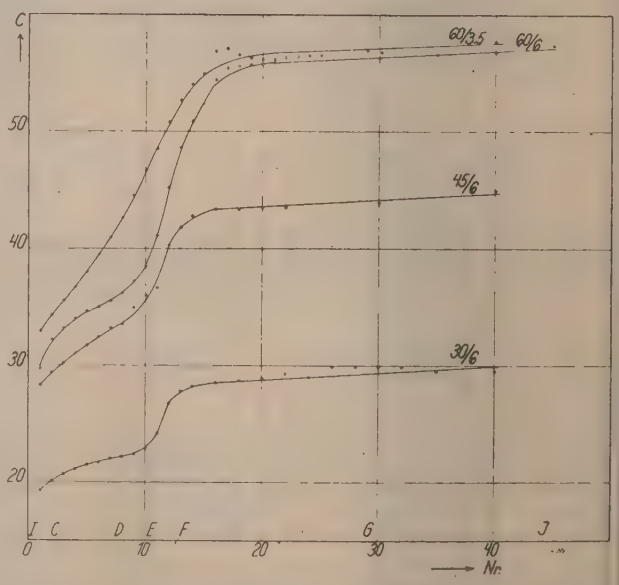


Fig. 12. Verstreckungskurven der in Tabelle II angeführten Spinnfasersträngе. Die Spinnbedingungen und Textildaten sind aus Tabelle II ersichtlich.

In Fig. 13 sind nun die so ermittelten Kurven ersichtlich. Die drei Kurven 60/6, 45/6 und 30/6 zeigen, wie zu erwarten ist, einen verschiedenen Verlauf. Wenn man an der Stelle F die drei Relativgeschwindigkeitswerte betrachtet, so kann man feststellen, daß die Kurve 60/6 durch einen tiefer-

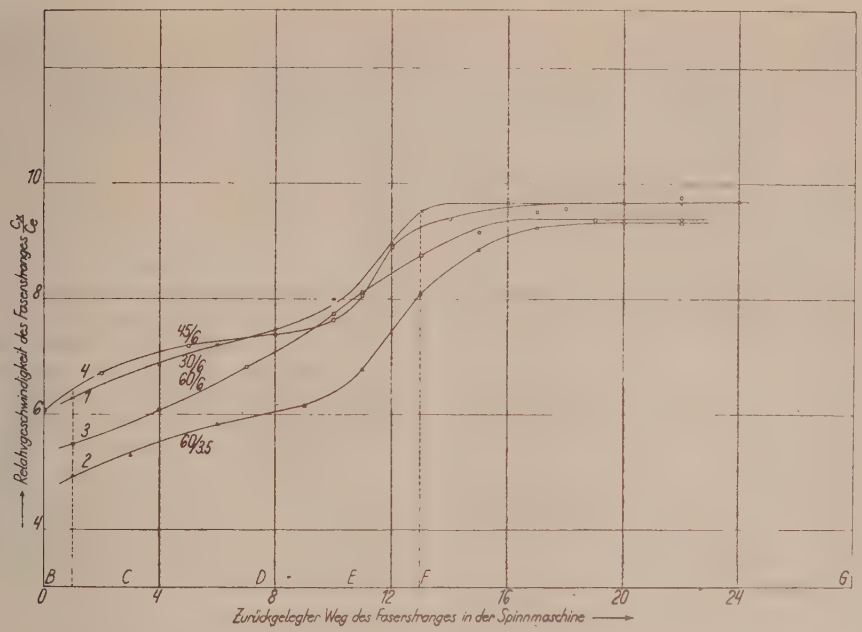


Fig. 13. Relativgeschwindigkeitskurven aus den Verstreckungskurven Fig. 12 ermittelt.

liegenden Wert hindurchführt, während die beiden anderen Kurven eine höhere Lage einnehmen.

Die in der Nähe der Spinndüse entstehenden Zellulosefasern haben eine Geschwindigkeit, die kleiner oder höchstens gleich der Geschwindigkeit ist, die aus dem Punkt 1 unseres Diagrammes abzulesen ist. Die Geschwindigkeit, die der abgezogene Spinnfaserstrang an der Austrittseite der Spinnmaschine besitzt, ist größer als die im Punkt 1. Die nun bestehende Geschwindigkeitsdifferenz muß der durch die Spinnmaschine laufende Strang dadurch ausgleichen, daß er seine Längenausdehnung ändert. In welchem Bereich und an welcher Stelle der Strang in seiner Längsausdehnung geändert wird, das hängt in erster Linie von seinem plastischen Zustand und erst in zweiter Linie von der Anordnung der Verstreckungseinrichtung ab. Eine Faser, die schon vor dem Eintritt in die Verstreckungseinrichtung keinerlei plastische Eigenschaften mehr besitzt, kann unter keinen Umständen an dieser Stelle in ihrer Längsausdehnung noch geändert werden, sondern sie wird, wenn die Reibungskraft gleich oder größer ist als die abziehende Kraft, an dieser Stelle zerreißen oder aber die Zugspannung an die Stelle weiterleiten, an der der Faserstrang infolge seines dort noch vorhandenen plastischen Zustandes einer Längsdeformation oder Verstrekkung zugänglich ist.

Übertragen wir nun diese Erkenntnisse auf die verschiedene Relativgeschwindigkeit im Punkte *F* in Fig. 13, so bedeutet dies, daß der Strang, dessen Verstreckungsverlauf durch die Kurve 60/6 ausgedrückt ist, an dieser Stelle noch ein höheres plastisches Verhalten zeigt als die Spinnstränge 45/6 und 30/6. Das gleiche gilt auch für die Stelle 1.

In dieses Schaubild ist auch die Verstreckungskurve des Spinnstranges 60/3,5 eingetragen. Dieser Faserstrang wurde unter den gleichen Bedingungen wie der Spinnstrang 60/6 gesponnen, unterscheidet sich aber von diesem durch den kleineren Endtiter. Die Relativgeschwindigkeitswerte liegen an beiden Stellen 1 und F tiefer als die übrigen Werte.

Während nun die Kurve 60/6 ziemlich gleichmäßig ansteigend verläuft, durchlaufen alle übrigen Kurven einige Wendepunkte. Diese Stellen werden entweder

a) durch eine Richtungsänderung an einem Fadenführer und dadurch bewirkte Abbremsung des vorbeieilenden Stranges oder
b) durch eine Veränderung des Quellungszustandes hervorgerufen.

In unserem Falle wirken die beiden oben angeführten Ursachen auf die Stränge ein. Etwa an dem Punkt 4 treten die Fasterstränge in das zweite Bad ein und an den Stellen C und D befinden sich

Fadenführer, an welchen die Richtung des Spinnstranges geändert wird. An der Stelle E—F befindet sich die Fadenbremse.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Spinnfaserstränge 30/6 und 45/6 schon an der Stelle 1 ein geringes plastisches Verhalten zeigen. Durch die Einwirkung des zweiten Bades quellen die Fasern nochmals auf. Nach dem Verlassen der Fadenbremse gehen sie aber sofort in einen Zustand über, der keine weitere Längsdeformation mehr zuläßt. Der Verstreckungseinsatz bei diesen beiden Strängen erfolgte bereits in einem wenig günstigen Abschnitt. Die Reißfestigkeitswerte liegen niedrig.

Die den beiden Kurven 60/6 und 60/3,5 entsprechenden Stränge zeigen an der Stelle 1 noch einen günstigen plastischen Zustand, der bei dem Strang 60/3,5 durch die Einwirkung des zweiten Bades noch wesentlich erhöht wird. Die Fadenbremse greift in einem für die Verstreckung günstigen Abschnitt des Stranges ein. Das geht aus dem über die Stelle F weiter ersichtlichen Anstieg der Kurve hervor. Die Reißfestigkeitswerte der Fasern dieser beiden Stränge liegen höher als die der vorhergehenden.

Wenn auch diese Kurven infolge der ihnen zugrunde liegenden Berechnung den exakten Verstreckungsverlauf nicht wiedergeben können, so kann man aus dem angeführten Beispiel ersehen, daß mit Hilfe dieser erst im Ausbau befindlichen Methode ein tieferer Einblick in die Deformationsvorgänge der Fasern in der Spinnmaschine ermöglicht wird. Durch die Vermessung der Geschwindigkeit an den einzelnen Stellen des Faserstranges mit Hilfe eines Stroboskopes wird die Ermittlung der Verstreckungskurven sehr vereinfacht und rasch durchführbar gemacht. Diese Vermessungsart liefert aber auch, da sie direkt an dem in der Spinnmaschine laufenden Strang durchgeführt wird, einen exakten Kurvenverlauf.

Diese Methode ermöglicht nicht nur die Überprüfung einer Spinnanordnung auf ihre Wirksamkeit, sondern gestattet auch die rasche Ermittlung der günstigsten Spinnbedingungen für eine anders geartete Viskose oder für anders zusammengesetzte Spinnbäder.

Zusammenfassung.

1. Es werden Untersuchungsmethoden beschrieben, die einen Einblick in die Entstehung der Hydratzellulosefasern in der Spinnmaschine gewähren und zur Aufklärung dieses rasch verlaufenden technischen Prozesses beitragen sollen.

2. Der Orientierungsverlauf der Spinnfasern in der Spinnmaschine wurde festgehalten, und es wurde untersucht, wieweit die Erhöhung der Reißfestigkeit durch den micellaren Orientierungsvorgang bedingt wird. Es konnte festgestellt werden, daß bei dem zu diesen Untersuchungen verwendeten Spinnfasermaterial der Orientierungsvorgang bereits in einem früheren Zeitpunkt beendet ist, während die Reißfestigkeitswerte noch im Ansteigen begriffen sind.

3. Schon in etwa 10 cm Entfernung von der Spinndüse besitzt der Faserstrang eine micellare Orientierung von etwa α_h gleich 48°.

4. Es wird eine noch im weiteren Ausbau befindliche Methode aufgezeigt, die es ermöglicht, den Verstreckungsverlauf der Spinnfasern in der Spinnmaschine festzuhalten. Aus dem Verlauf der beschriebenen Verstreckungskurven kann die Wirksamkeit einer Spinnanordnung überprüft, weiterhin das Auffinden der günstigsten Spinnbedingungen für eine bestimmte Viskose oder anders zusammengesetzte Fällbäder verkürzt und vereinfacht werden.

Diskussionsbemerkungen:

Hubert: Die Umwandlung des Fadens, der aus der Düse heraustritt, nimmt ziemlich viel Zeit in Anspruch und ist meist erst nach 10-15 Min. vollendet. Was wurde mit dem herausgeschnittenen Fadenstück gemacht, das ja noch im Übergangsstadium war?

Krebs: Der Faden wurde unter Betriebsbedingungen fertig regeneriert, entschwefelt, entsäuert und gewaschen.

Hubert: Bei dieser Behandlung tritt eine starke Schrumpfung ein, die die Orientierung wesentlich ändert.

Krebs: Der Orientierungsverlauf läßt sich an den herausgeschnittenen Strängen nur dann richtig ermitteln, wenn diese im spannungslosen Zustand fertig behandelt und getrocknet wurden. Unter solchen Bedingungen zeigte sich auch aus der Aufnahme von Vergleichsdiagrammen, daß sich die Orientierung nicht wesentlich ändert. Die Orientierungsbestimmung ist allerdings bisher nicht völlig genau, deshalb ergeben die daraus ermittelten Verstreckungskurven (Geschwindigkeit des abgezogenen Spinnstranges als Funktion vom Düsenabstand) noch kein exaktes Bild. Es soll jedoch später die Geschwindigkeit mit einem Stroboskop gemessen werden.

Löbering: Die hier gezeigten Kurven geben nur ein relatives Bild. Bisher gab es leider noch keine anderen apparativen Möglichkeiten. Es ist deshalb der Verlauf bewußt relativ betrachtet worden. Inzwischen hat Herr Krebs aber eine Anordnung getroffen, die gestattet, Aufnahmen am spinnenden Faden selbst zu machen. Dann werden die Verhältnisse bestimmt noch etwas klarer zutage treten. Das Wesentliche ist, daß nunmehr nicht nur am Fertigprodukt, sondern besonders eben während seiner Entstehung Röntgendiagramme aufgenommen werden sollen.

Aus der Forschungsabteilung Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen.

Von H. Kiessig (Berlin-Zehlendorf). (Eingegangen am 13. Oktober 1941)

1. Einleitung.

Bei der Röntgenuntersuchung hochpolymerer Stoffe hat die Röntgenmethode sehr wesentliche Ergebnisse geliefert, die jedoch nicht unmittelbar mit den hochpolymeren Eigenschaften im Zusammenhang stehen. Bis zu der Klärung der Frage, ob die Röntgenmethode auch zur Untersuchung hochpolymerer Eigenschaften entscheidende Beiträge liefern kann, ist es noch ein weiter Schritt. Unsere Zielsetzung ist zunächst bescheiden. Wir wollen, auf das Bekannte aufbauend, langsam in das Gebiet größerer Netzebenenabstände vordringen, wobei wir hoffen, zu gegebener Zeit auch die hochpolymeren Eigenschaften röntgenographisch erfassen zu können. Wir untersuchen zunächst die niedermolekularen Kettenverbindungen, die wir in bezug auf die hochmolekularen Stoffe als Modellsubstanzen betrachten. Hier sind die großen Netzebenenabstände die charakteristischen Interferenzen, die über die Kettenlänge Aussagen gestatten, während die Interferenzen mit den kleinen Netzebenenabständen unabhängig von der Kettengliederzahl sind. Im folgenden sollen die näheren Umstände aufgezeigt werden, die für die Entwicklung der von uns benutzten Röntgenkammer maßgebend waren.

Es hat sich gezeigt, daß schon zur Untersuchung der bekannten Paraffinkettenverbindungen noch wichtige apparative Entwicklungsarbeit zu leisten war, um im Gebiet um 100 Å gute Röntgendiagramme zu erhalten mit annehmbaren Belichtungszeiten, so daß Reihenuntersuchungen möglich sind. An die Röntgenkammer wurde weiterhin die Forderung gestellt, daß die Präparate auch bei erhöhter, gegebenenfalls auch bei erniedrigter Temperatur untersucht werden können. Insbesondere war es erforderlich, daß die Apparatur Aufnahmen strömender Lösungen gestattet.

Bei der Untersuchung großer Netzebenenabstände erhält man Debye-Ringe mit sehr kleinem Durchmesser, und es bedarf einer besonderen Ausbildung des Abdeckscheibchens, um den Interferenzring vom Primärstrahl zu trennen. Es wäre daher günstig, mit einer möglichst großen Röntgenwellenlänge zu arbeiten, da der Durchmesser des Debye-Ringes proportional mit der Wellenlänge wächst. Dem steht aber die hohe Absorption entgegen, die der Strahl beim Durchgang durch das Präparat erfährt und die mit der 3. Potenz der Wellenlänge anwächst. Man wird deshalb praktisch nicht über die Cr-Kα-Strahlung ($\lambda = 2{,}3$ Å) hinausgehen, wie auch aus den Ausführungen von R. Hosemann[1]) hervorgeht. Um keine Schwierigkeiten mit der hohen Absorption im Präparat zu haben, sind wir bei der üblichen Cu-Kα-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) geblieben. Cu verträgt auch eine höhere Brennfleckbelastung als die in Frage kommenden Antikathodenmaterialien Co, Fe und Cr. Die Absorptionsverhältnisse sind bei der Kupferstrahlung günstig. Für Wasser und Kohlenstoff beträgt die Halbwertsdicke $D_{1/_2} = 0{,}8$ mm. Die Präparatendicke soll nicht wesentlich größer als die Halbwertsdicke sein, nämlich $\frac{1}{\mu}\,\mathrm{cm} = D_{1/_2} \cdot 1{,}45$, so daß bei Cu-K$\alpha$-Strahlung für Wasser und Kohlenstoff eine Dicke von 1,16 mm günstig ist. In den meisten Fällen untersucht man Stoffe höherer Absorption. Die von uns verwendeten Präparatendicken liegen zwischen 0,5 und 1,0 mm. Für die Cr-Kα-Strahlung ist die günstige Dicke für Wasser und Kohlenstoff etwa 0,3 mm, so daß bei dieser Strahlung für organische Substanzen eine Präparatendicke von 0,5 mm schon etwas groß ist. Diese Überlegungen waren für die Dimensionierung der Aufnahmekammer maßgebend. Als weiterer Punkt ist wichtig, daß eine Vakuumkammer für die Untersuchung großer Netzebenenabstände am besten geeignet ist. Bei den größeren Filmabständen wäre die Absorption der Kupferstrahlung schon beträchtlich: 10 cm Luftstrecke absorbieren 11,3 Proz. der Strahlungsintensität; auf 40 cm Luftstrecke werden 38,9 Proz. absorbiert. Wichtiger noch als die Verringerung der Luftabsorption ist die Beseitigung der Luftstreuung, die gerade um den Durchstoßpunkt herum eine starke Schwärzung verursacht und die zu untersuchenden Interferenzringe verdeckt.

2. Beschreibung der Röntgenkammer.

In dem ersten Bild (Fig. 1) ist die Konstruktion der Aufnahmekammer wiedergegeben. Als

[1]) R. Hosemann, Z. Physik **114**, 133 (1939), siehe Tabelle II.

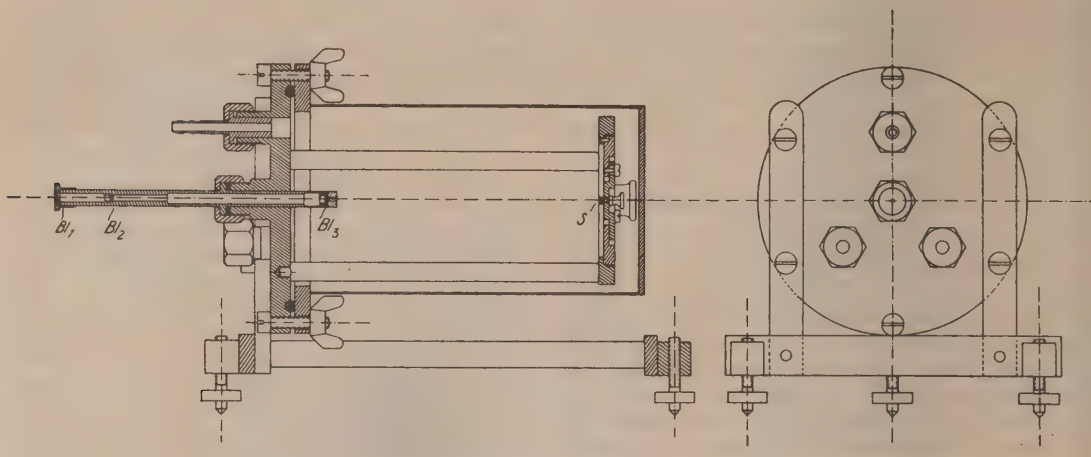


Fig. 1. Röntgenvakuumkammer für Filmabstand 200 mm.

Filmabstand sind 200 mm gewählt worden. Das Blendenrohr ist 200 mm lang und enthält drei Blenden (Bl_1, Bl_2 und Bl_3), deren Anordnung unten besprochen wird. Der Kassettenträger wird durch 3 Stäbe gehalten. Die Kassette ist eine runde Metallscheibe, die durch einen Stift am Verdrehen gehindert wird. Der mit einem Loch versehene Film wird durch das Abdeckscheibchen *S* festgehalten. Bei dieser Konstruktion kommt das Abdeckscheibchen, das in der Regel einen Durchmesser von 3,5 mm zeigt, immer genau an die gleiche Stelle, um den Primärstrahl exakt abzuschirmen. Für die Justierung der Kammer ist es erforderlich, das Abdeckscheibchen nach dem Primärstrahl auszurichten. Dies ist erreicht durch eine Unterteilung des Filmträgers. Der innere Teil ist gegen den äußeren verschiebbar und durch Schrauben feststellbar. Eine in Fig. 1 nicht angegebene Justiereinrichtung gestattet das stetige Verschieben des Innenteiles des Filmträgers. Zur Aufnahme wird über die ganze Kammer eine Haube gestülpt, die das Innere luftdicht abschließt. Als Dichtung dient ein Gummiring. In der Grundplatte sind drei Durchführungen angebracht; die eine dient zum Auspumpen der Apparatur, die beiden anderen zum Heizen des Präparates oder zum Ein- und Austritt strömender Flüssigkeiten. Bei gewöhnlichen Aufnahmen können diese beiden Durchführungen verschlossen werden. Die zu untersuchenden Präparate werden auf einem Tischchen befestigt, das auf das Blendenrohr aufgeschoben wird. Die Halterung der Kammer ist aus Flach- und Rundstäben zusammengesetzt. Gußstücke sind in der Apparatur

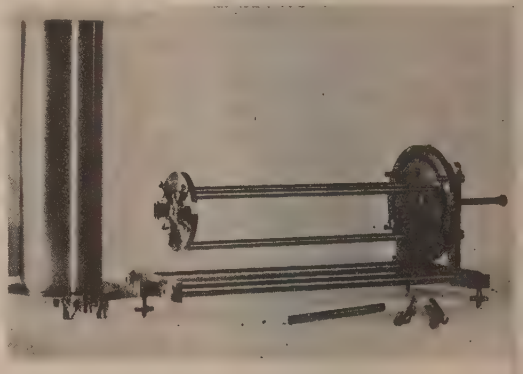


Fig. 2. Ansicht der Röntgenvakuumkammer für Filmabstand 400 mm und 200 mm (kurze Stäbe).

nicht verwendet. Fig. 2 zeigt die Ansicht einer Kammer, die für doppelten Filmabstand (400 mm) gebaut ist, aber durch Einsetzen kürzerer Stäbe auch für 200 mm Filmabstand verwendet werden kann.

Blendenanordnung. Es soll jetzt noch die Ausführung der Blendenanordnung begründet werden. Bei der Anordnung mit nur 2 Blenden haben sich sehr störende Schwärzungen bemerkbar gemacht, die durch die Anordnung einer dritten Blende Bl_2 beseitigt wurden. Fig. 3 zeigt den Strahlengang im Blendenrohr mit 10fach überhöhter Ordinate. Die Blendenfehler rühren davon her, daß das Blendenrohr von Röntgenstrahlen getroffen wird und reflektierte oder gestreute Strahlung mit störender Intensität wieder aus-

treten kann. Die zweite Blende Bl_2, die 40 mm hinter der ersten Blende Bl_1 angebracht ist, verhindert, daß die Wandung des Blendenrohres getroffen wird. Wahrscheinlich kann man die zweite Blende noch dichter an die erste heranrücken, so daß nur die Forderung erfüllt ist, daß keine Strahlung, die die Blendenwand trifft, unter dem Reflexionswinkel wieder austreten kann. Auch oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion ist das Reflexionsvermögen noch merklich vorhanden. Da wir unter Umständen 30 Stunden ($=\sim 10^5$ sec) Belichtungszeit haben und die Primärstrahlung schon in einem Bruchteil einer Sekunde merkliche Schwärzung hervorruft, so bedeutet dies, daß schon der millionste Teil der Primärstrahlung eine störende Schwärzung verursacht. Das Auffangsscheibchen ist ganz eben, so daß keine Sekundärstrahlung den Film treffen kann.

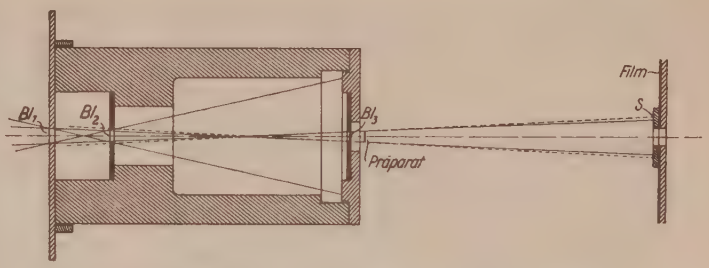


Fig. 3. Blendenanordnung und Strahlengang mit 10fach überhöhter Ordinate.

Es mag hier vor allem die Länge des Blendenrohres erstaunen, da man im allgemeinen bestrebt ist, so nah als irgend möglich an den Brennfleck heranzukommen. Man könnte die gleiche Winkeldivergenz des Primärstrahls mit einem viel kürzeren Blendenrohr und entsprechend feineren Blenden erreichen. Dann wird aber das Röntgenbündel zu schmal, und es wird nur ein Bruchteil des Präparates durchstrahlt. Die Länge des Blendenrohres bringt keinen Intensitätsverlust, solange der Brennfleck größer ist als dem Öffnungswinkel der Blendenanordnung entspricht, denn bei kürzerem Blendenabstand wird die Erhöhung der Intensität durch den kleineren Abstand dadurch ausgeglichen, daß nur eine kleinere Fläche des Brennfleckes wirksam wird. Die Absorption der Strahlung längs des Blendenrohres spielt bei einer Vakuumkammer keine Rolle. Die Projektion des Brennflecks in Strahlrichtung bei der verwendeten Müller-Hochleistungsröhre ist nach Brennfleckaufnahmen wenig größer als 1,2 mm im Quadrat. Es wurden folgende Blendendurchmesser gewählt: Bl_1 $\varnothing = 1{,}0$ mm, Bl_2 nach 40 mm Abstand ebenfalls $\varnothing = 1{,}0$ mm, Bl_3 $\varnothing = 0{,}7$ mm. Die Winkeldivergenz ist 0,0085, d. i. $^1/_2$ Grad. Zur Ausleuchtung dieser Winkeldivergenz ist ein Brennfleck von etwa $\varnothing = 1{,}2$ mm erforderlich, so daß die Größe des Brennfleckes gut ausgenützt ist. An der Stelle des Präparates ist der Strahl 0,7 mm breit und entspricht dem Durchmesser der Präparate. Bei einer zweiten Kammer haben wir eine Länge des Blendenrohres von 17 cm mit den gleichen Blendenöffnungen gewählt. Bl_2 steht in einem Abstand von 30 mm hinter Bl_1. Die Winkeldivergenz ist hier 0,01 = 35 Bogenminuten. Auf der ersten Blende ist eine Nickelfolie aufgekittet, die die β-Strahlung absorbiert und gleichzeitig die Kammer vakuumdicht abschließt. Die Durchmesser der Auffangsscheiben sind in beiden Fällen 3,5 oder manchmal auch 4,0 mm.

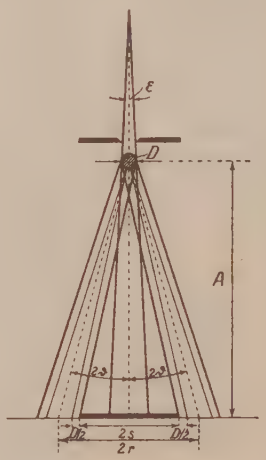


Fig. 4. Strahlengang zur Berechnung des größten erfaßbaren Netzebenenabstandes.

Fig. 4 zeigt, wie sich für eine gegebene Anordnung von Blenden, Filmabstand A und Auffangscheibchen ($\varnothing = 2s$), der größte erfaßbare Netzebenenabstand d errechnen läßt. Es ist außer dem Öffnungswinkel 4ϑ des Strahlenkegels die Winkeldivergenz ε des Primärstrahls und die Präparatendicke D oder die Breite des Röntgenstrahls, falls die Präparatendicke größer ist, zu beachten. Man erhält die Beziehung, die aus der Darstellung direkt abgelesen werden kann:

$$A\,(4\vartheta - \varepsilon) = 2s + D.$$

Nach der Bragg'schen Gleichung ist somit der größte erfaßbare Netzebenenabstand

$$d = \frac{\lambda \cdot 2A}{2s + A \cdot \varepsilon + D}. \qquad (I)$$

Berücksichtigt man jedoch die Intensitätsverteilung innerhalb der Linienbreite, so kommt man zu dem Ergebnis, daß nach Formel (I) etwas ungünstig gerechnet ist, denn das Maximum der Interferenzlinie ist noch zu erkennen, auch wenn das Abdeckscheibchen etwas in die Linienbreite hineinragt. Man kann sagen, die Grenze der Erkennbarkeit des Interferenzmaximums ist gegeben, wenn das Abdeckscheibchen ein Viertel der Breite der Linie hineinragt. Es ist daher im Gegensatz zu Formel (I) von der Linienbreite $= A \cdot \varepsilon + D$ nur die Hälfte einzusetzen:

$$d = \frac{\lambda \cdot 2A}{2s + \frac{A \cdot \varepsilon + D}{2}}. \qquad (II)$$

Die Grenze völlig einwandfreier Verhältnisse gibt Formel (I), während die Grenze der Erkennbarkeit durch Formel (II) gegeben wird. Wie stark die Berücksichtigung der Linienbreite in das Gewicht fällt, zeigt die Durchrechnung in Tabelle I für die zwei von uns benutzten Kammern mit $A = 200$ mm, $2s = 3{,}5$ mm, $D = 0{,}7$ mm und $\lambda = 1{,}54$ Å. Aus Fig. 11b ist zu sehen, daß ein Interferenzring mit $d = 99{,}6$ Å noch sehr deutlich vom Abdeckscheibchen getrennt ist, womit der experimentelle Beweis dafür gegeben ist, daß die Berechnung nach Formel (I) zu ungünstig ausfällt.

Tabelle I. Berechnung des größten erfaßbaren Netzebenenabstandes.

Winkeldivergenz	d nach Formel I	d nach Formel II	d ohne Linienbreite
$\varepsilon = 0{,}0085$	104 Å	131 Å	176 Å
$\varepsilon = 0{,}01$	99,5 Å	127 Å	176 Å

Verwendung als Temperaturkammer. Zur Untersuchung von Präparaten bei höherer Temperatur ist die in Fig. 5 gezeigte Heizvorrichtung gebaut worden, die auf das Blendenrohr aufgeschoben wird. Die Zuführung des Heizstromes erfolgt durch die eine Durchführung in der Grundplatte. Durch die zweite Durchführung wird das Thermoelement geführt, dessen Lötstelle in die Bohrung neben dem Präparat eingeführt wird. Das in einem Keesom-Röhrchen befindliche Präparat wird in die zentrale Bohrung geschoben. Hier ist es allseitig vom Heizkopf umgeben, so daß eine gleichmäßige Erhitzung gewährleistet ist. Da nicht über 250° erhitzt werden soll, genügt Pertinax als Isolationsmaterial.

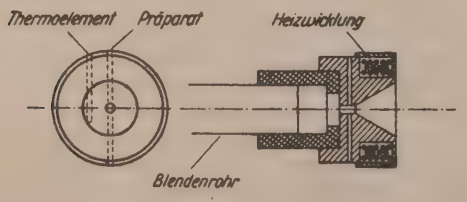


Fig. 5. Heizkopf für Aufnahmen bei erhöhter Temperatur.

Mit Hilfe der beiden Durchführungen ist es auch möglich, eine mit Flüssigkeit durchströmte Vorrichtung zu bauen, wobei die Temperierung mit einem Thermostaten erfolgen kann. Beim Durchströmen gekühlter Flüssigkeit kann diese Vorrichtung auch für Aufnahmen bei erniedrigter Temperatur verwendet werden.

Aufnahmekammer für strömende Lösungen. Fig. 6 zeigt die Ausführung der Zusatzeinrichtung zur Aufnahme strömender Lösungen.

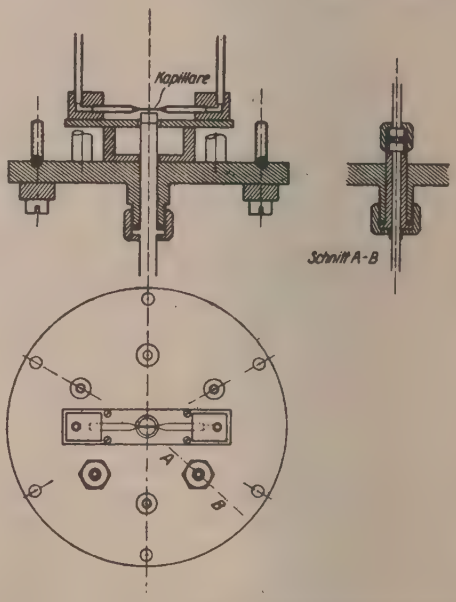


Fig. 6. Anordnung für Röntgenaufnahmen strömender Lösungen.

Dabei werden die beiden Durchführungen zum Ein- und Ausströmen der Lösungen benutzt. Für die Rohrleitungen wurde Mipolam gewählt, ebenso sind die Teile, die den Übergang der Rohrleitungen zur Kapillare bilden, aus Mipolam ausgeführt. Die Kapillare ist ein 25 mm langes Keesom-Röhrchen, das in zwei kurze Metallröhren eingekittet ist, die in die Mipolamklötze eingeschraubt und verkittet sind.

Obwohl die Keesom-Glasröhrchen äußerst dünnwandig sind (Wandstärke $\sim 0{,}01$ mm), halten sie doch, wie Versuche von K. Heß und J. Gundermann[2]) zeigten, bei Abmessungen unter 0,5 mm ⌀ Innendrucke bis 100 Atm. aus. Die Anwendung hoher Drucke ist daher nicht durch das Keesom-Röhrchen beschränkt, sondern in erster Linie durch die Kittungen. Um ein Auseinandernehmen der Rohrleitungen zu ermöglichen, sind in der Durchführung durch die Grundplatte der Röntgenkammer die Röhren nur mit Dichtungsringen aneinandergesetzt.

Die Lösung wird aus einem Gefäß durch Stickstoff unter Druck durch die Rohrleitungen und durch die Kapillare gepreßt und strömt dann in ein zweites Gefäß. Da die Belichtungszeiten groß sind (bei den bisherigen Aufnahmen 25 Stunden), muß in häufigem Wechsel die Lösung von einem Gefäß in das andere fließen, wobei jeweils der Druck umzuschalten ist. Das Schema in Fig. 7 zeigt die hierfür benutzte automatische Umschaltung. Die Umschaltung des Druckes erfolgt mit einem besonderen Hahn jeweils nach einer Drehung um 90°, die immer in einem Richtungssinn erfolgen kann. Die Anzeige, daß ein Gefäß gefüllt ist, erfolgt durch Kontaktschluß zweier Drahtstifte (des isoliert durchgeführten Kontaktstiftes K_R oder K_L und eines geerdeten Stiftes) durch die im Gefäß hochsteigende Lösung. Hierdurch spricht ein Röhrenrelais an, das den Motorstrom schließt. Nach einer Umdrehung um 90° wird der Unterbrecher U betätigt, der den Motor zum Stehen bringt. Die Drehung des Hahnes erfolgt in 15 sec. In dieser Zeit strömt die Lösung noch weiter, so daß die Umschaltung der Lösung in kürzerer Zeit erfolgt. Das Schaltschema des Röhrenrelais zeigt die Fig. 8. Die Gittervorspannung der indirekt geheizten Elektronenröhre REN 1822 ist so gewählt, daß der Anodenstrom unterdrückt ist. Wird das Gitter über die in dem Druckgefäß hochsteigende Flüssigkeit mit Erde verbunden, dann fließt ein Anodenstrom, der das Relais betätigt und den Motorstrom schließt. Die Empfindlichkeit der Schaltung ist durch die Größe des Widerstandes R_g gegeben, für den sich 50000 Ω als zweckmäßig erwiesen haben. Ein zu großer Widerstand steigert die Empfindlichkeit unter Umständen so sehr, daß Störungen möglich sind.

3. Beispiele für die Anwendung der Apparatur.

a) Feste Stoffe. Die Figuren 9—15 zeigen einige Beispiele von Röntgenaufnahmen mit der beschriebenen Apparatur. Zunächst interessiert die erforderliche Belichtungszeit. Diese ist bei guten Präparaten erstaunlich kurz. Bei einer zweistündigen Aufnahme von Na-Oleat ist die erste Ordnung des großen Netzebenenabstandes, $d = 44{,}2$ Å, ausreichend geschwärzt und die zweite und dritte Ordnung sind noch zu erkennen. Die Interferenzaufnahmen der großen Netzebenenabstände geben einen wichtigen Hinweis auf die Reinheit einer Substanz, die gerade bei den Seifen schwierig feststellbar ist. So zeigte z. B. ein Präparat von Na-Oleat (Fig. 9, 10 Stunden Belichtungszeit) außer den drei Ordnungen

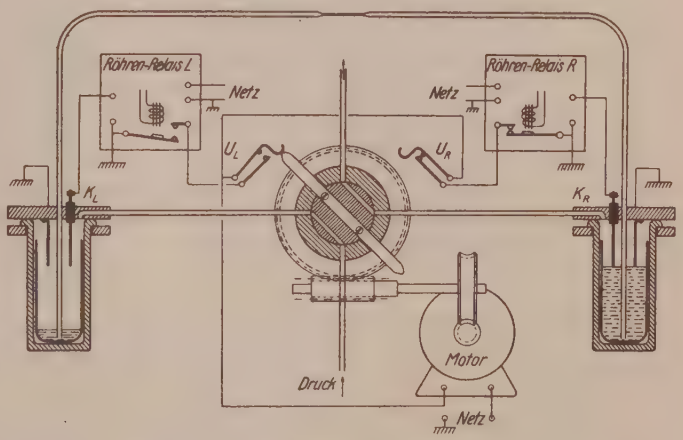


Fig. 7. Schema der automatischen Umschaltung des Druckes für Aufnahmen strömender Lösungen.

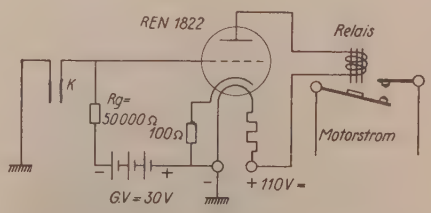


Fig. 8. Schaltschema vom Röhrenrelais.

[2]) K. Heß und J. Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937).

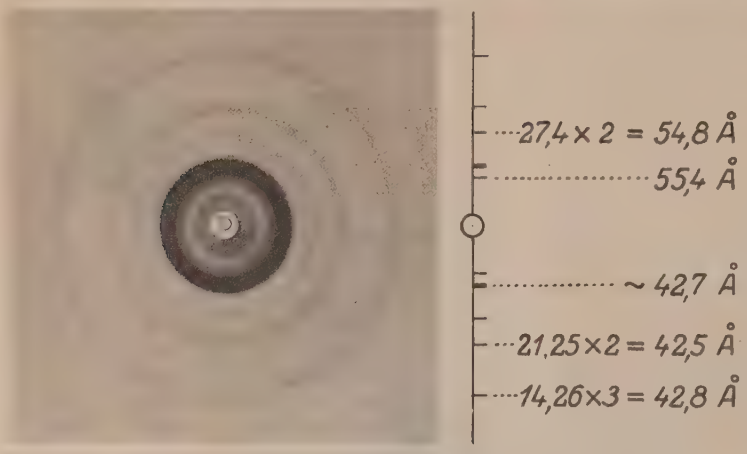


Fig. 9. Röntgenaufnahme des großen Netzebenenabstandes $d = 42{,}7$ Å in 1., 2. und 3. Ordnung von Na-Oleat mit Verunreinigung von einer Substanz höherer Kettengliederzahl mit $d = 55{,}1$ Å, 1. und 2. Ordnung (10 Stunden belichtet, natürliche Größe).

von $d = 42{,}7$ Å noch eine Interferenz von 55,1 Å in zwei Ordnungen, so daß man aus dieser Aufnahme erkennen kann, daß hier noch eine Verunreinigung mit einer Substanz höherer Kohlenstoffkettenzahl vorhanden ist. Außerdem ist hier der Unterschied von 42,7 Å gegen 44,2 Å bei dem sehr reinen Na-Oleat reell. Wir haben hier eine Verringerung des Netzebenenabstandes durch Mischkristallbildung. Reine Präparate von Na-Oleat geben immer den Netzebenenabstand $d = 44{,}5$ Å.

Fig. 10 zeigt eine Aufnahme von Carnaubawachs mit einem Interferenzring von 83 Å. J. Gundermann, W. Wergin und K. Heß[3]) hatten festgestellt, daß das aus jungen Baumwollhaaren extrahierte Fett-Wachs ein mit dem Carnaubawachs identisches Röntgendiagramm ergibt.— Bei den Polyäthylenoxydderivaten, den Igepalen, zeigt sich die gleiche Erscheinung wie bei den Paraffinkettensubstanzen. Während bei Nahaufnahmen zwei Substanzen mit verschiedener Kettengliederzahl identische Röntgendiagramme ergeben, zeigen die Aufnahmen bei 200 mm Filmabstand die Unterschiede in der Kettenlänge. Das Igepal mit 20 Polyäthylenoxydgruppen (Fig. 11a) zeigt einen Netzebenenabstand von 80,3 Å, das mit 30 Gruppen (Fig. 11b) einen Netzebenenabstand von 99,6 Å.[4]) Hieraus ergibt sich ein Zuwachs von 1,9 Å für eine Äthylenoxydgruppe. E. Sauter[5]) hat für die Polyäthylenoxyde Mäanderbandstruktur gefunden mit 2,17 Å Abstand für eine Gruppe.

Fig. 10. Röntgenaufnahme des Netzebenenabstandes $d = 83$ Å von Carnaubawachs.

b) Lösungen. Aus den Untersuchungen von K. Heß und J. Gundermann[6]) hatte sich gezeigt, daß die Seifenlösungen auch einen deutlichen Interferenzring zeigen, der mit der Kettenlänge im Zusammenhang steht. Wir haben seitdem mehrere Reihenversuche an Seifenlösungen durchgeführt. Als Beispiel zeigt Fig. 12a eine Aufnahme von 18proz. K-Laurat-Lösung mit $d = 48{,}3$ Å. Die Seifenlösungen erfordern eine wesentlich längere Belichtungszeit; die Aufnahmen sind 30 Stunden belichtet. Die Aufnahme Fig. 11b ist die gleiche K-Laurat-Lösung mit einem Zusatz von 0,25 g Benzol/g K-Laurat. Hier ist eine Vergrößerung des Netzebenenabstandes um 9,1 Å auf 57,4 Å eingetreten, woraus wie bei Na-Oleatlösung[7]) die Einlagerung des Benzols in die K-Laurat-Mizelle gefolgert werden kann. Bei den Aufnahmen mit Benzolzusatz ist auch eine wesentliche Verstärkung der Interferenzintensität eingetreten.

c) Strömende Lösungen. Bei strömenden Seifenlösungen hatten schon Heß und Gunder-

[3]) J. Gundermann, W. Wergin und K. Heß, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 517 (1937).

[4]) Der I. G. Farben-Industrie A. G. Werk Höchst, insbesondere Herrn Prof. Dr. Orthner, danken wir für die Herstellung der Igepalpräparate.

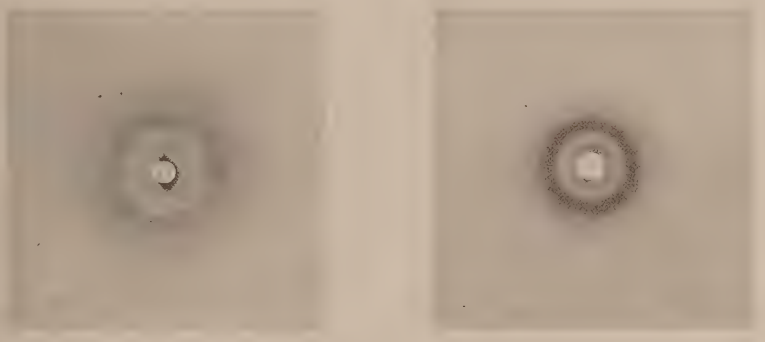
[5]) E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 161 (1933).

[6]) K. Heß und J. Gundermann, loc. cit.

[7]) H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **27**, 593 (1939); K. Heß, H. Kiessig und W. Philippoff, Fette u. Seifen **48**, 377 (1941); H. Kiessig, Kolloid-Z. **96**, 252 (1941).

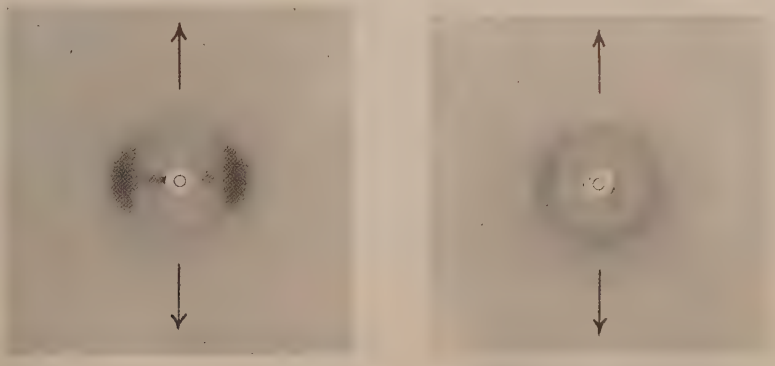
a b

Fig. 11. Röntgenaufnahme zweier bei Raumtemperatur fester Igepale a) mit 20 Äthylenoxydgruppen, $d = 80{,}3$ Å, 1. und 2. Ordnung (5 Stunden belichtet) und b) mit 30 Gruppen, $d = 99{,}6$ Å, 1. und 2. Ordnung (2 Stunden belichtet).



a b

Fig. 12. Röntgenaufnahme a) einer 18proz. wässerigen Lösung von K-Laurat, $d = 48{,}3$ Å und b) derselben Lösung mit einem Zusatz von 0,25 g Benzol/g K-Laurat (beide Aufnahmen 30 Stunden belichtet).



a b

Fig. 13. a) Röntgenaufnahme einer strömenden K-Lauratlösung mit einem Zusatz von 1 Mol KOH bei einem Druck von 6 Atm. und b) Strömungsaufnahme derselben Lösung bei einem Druck von 0,8 Atm. (→ Strömungsrichtung, beide Aufnahmen 25 Stunden belichtet).

mann[8]) eine Orientierung der Mizellen festgestellt, die wir bei Na-Oleat-Lösung bestätigen konnten[9]). Diese Aufnahmen waren noch in der Luftkammer gemacht und zeigten eine starke Überstrahlung durch die Luftstreuung. Wir haben mit der Vakuumkammer zunächst eine Strömungsaufnahme mit 33,4proz. K-Laurat-Lösung gemacht. Im Gegensatz zur Na-Oleatlösung zeigt diese Strömungsaufnahme keine Andeutung einer Aufspaltung der Interferenz des großen Netzebenenabstandes, woraus gefolgert werden muß, daß die K-Laurat-Mizelle nicht anisodiametrisch ist. Die Aufnahme ist 25 Stunden belichtet bei einem Druck von 1,7 Atm. und einer Umschaltzeit von 90 sec. Es strömen jeweils etwa 250 cm^3 durch die Kapillare, die 25 mm lang ist und einen Durchmesser von 0,6 mm hat. Interessant sind nun die Feststellungen mit Strömungsaufnahmen von K-Laurat-Lösung mit einem Zusatz von KOH. Fig. 13a zeigt, daß die Strömungsaufnahme einer 30proz. K-Laurat-Lösung mit einem Zusatz von 1 Mol KOH eine deutliche Textur der Lösung aufweist. Diese Lösung wurde mit einem Druck von 6 Atm. durch die Leitung gedrückt, und wegen der hohen Viskosität der Lösung war die Umschaltzeit 1 Stunde. Bei diesen Strömungsverhältnissen zeigt die Lösung starke Strukturviskosität. Messungen ergeben, daß bis zu einem Druck von 0,8 Atm. Newton'sches Fließen auftritt. Bei diesem Druck zeigt die Strömungsaufnahme (Fig. 13b) keine Orientierung. Die Strömungsgeschwindigkeit war so gering, daß während der 25stündigen Aufnahme der Druck nur einmal umgeschaltet wurde. Diese Strömungsaufnahmen geben wichtige Feststellungen für die Erforschung des mizellaren Zustandes der Seifenlösungen.

Die Kleinwinkelstreuung. Die beschriebene Apparatur ist auch für Aufnahmen mit Kleinwinkelstreuung geeignet, die von O. Kratky[10]) und R. Hosemann[11]) untersucht wurde. Eine besonders starke Streuung um den Durchstoßpunkt fiel uns bei einem Präparat von Methylzellulose auf (Fig. 14 mit einer Belichtungszeit von $16^1/_4$ Stunden). Der große Ring ist die Interferenz mit $d = 11{,}1$ Å. Der Polymerisationsgrad dieses Präparates ist 43, das entspricht einer Kettenlänge von 215 Å. Die Interferenzstreuung dieser Periode fällt in das Auffangscheibchen. Wir

Fig. 14. Kleinwinkelstreuung eines pulverigen Präparates von Methylzellulose. Interferenzring $d = 11{,}1$ Å ($16^1/_4$ Stunden belichtet).

haben nun ein Grenzdextrinazetat untersucht, das von H. Frahm sehr sorgfältig hergestellt worden war, und bei dem er osmotisch einen Polymerisationsgrad von 16 bestimmt hat, was einer Kettenlänge von 80 Å entspricht. Es zeigt dieses Präparat auch eine Kleinwinkelstreuung, die sich aber nach einer Belichtungszeit von $6^1/_4$ Stunden nicht bis zu 80 Å hin erstreckt. Es sind also bei diesen beiden Beispielen keine Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Kleinwinkelstreuung zu finden. Es ist allerdings zu beachten, daß bei einem Pulverpräparat die Interferenzstreuung des seitlichen Mizellabstandes die Interferenzstreuung der Mizellänge überstrahlt.

Fig. 15. Kleinwinkelstreuung von Ramie (Faserachse senkrecht, $21^1/_4$ Stunden belichtet).

Fig. 15 zeigt die $21^1/_2$ Stunden belichtete Aufnahme der Kleinwinkelstreuung von Ramie, die dasselbe Aussehen zeigt wie die Aufnahmen

[8]) K. Heß und J. Gundermann, loc. cit.
[9]) K. Heß, H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 184 (1938).
[10]) O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 (1938); Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).
[11]) R. Hosemann, Z. Physik **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. **46**, 535 (1940).

von O. Kratky. Hier soll nur gezeigt werden, daß die Apparatur auch für diese Aufnahmen geeignet ist.

Es sind hier an Hand einiger Beispiele viele Probleme flüchtig gestreift worden, die zeigen sollen, in wievielen Fällen die Erforschung großer Netzebenenabstände in der organischen Chemie Anwendung finden kann. Es wird die Anwendung dieser Methode durch die Ausbildung der konstruktiven Seite jetzt auch einem größeren Kreis von Forschern möglich sein.

* * *

Herrn Prof. Dr. K. Heß bin ich für Förderung der Arbeit zu Dank verpflichtet. Herrn Mechanikermeister Ludwig Hille danken wir für die Anfertigung der Röntgen-Vakuumkammer.

Diskussionsbemerkungen:

Löbering: Die Möglichkeit, durch Anwendung der Kießig'schen Apparatur Sole röntgenographisch im strömenden Zustand untersuchen zu können, ist bestimmt außerordentlich wichtig.

Kratky: 1. Die Verwendung des Vakuums bei Ihren Versuchen zur Ausschaltung der Streustrahlung durch die Luft ist sicher das eleganteste. Man kann aber die Streustrahlung auch weitgehend ausschalten und dabei der Schwierigkeit der Anwendung des Vakuums entgehen, wenn man das Primärstrahlblättchen (Null-Strahl-Blende) nicht direkt auf den Film setzt, sondern in einigem Abstand davon anbringt. 2. Wie wurde die Kapillare beiderseits in die weiteren Rohre eingesetzt?

Kießig: Zu 1. Die Abdeckung des Primärstrahls in einiger Entfernung von dem Film beseitigt zwar die störende Luftstreuung, aber beim Arbeiten in Luft hätten wir wegen der verhältnismäßig großen Wegstrecke von 40 cm ungefähr 40 Proz. Absorption, wodurch die Belichtungszeiten entsprechend verlängert würden.

Zu 2. Für die Glaskapillaren haben wir die von Hanff und Buest hergestellten Keesom-Röhrchen verwandt, aus denen wir eine Kapillare von etwa 25 mm Länge herausgebrochen haben. Die Enden der Kapillare sitzen in kurzen Metallrohren, die auf der einen Seite eine Bohrung besitzen, die nur wenig größer ist als der Kapillardurchmesser, dann erweitert sich die Bohrung und bildet den Übergang zu dem größeren Durchmesser der Zuleitungen. Die Kapillare ist mit Pizein in die Metallrohre eingekittet. Die anderen Enden der kurzen Metallrohre haben Gewinde und sind in Mipolamklötze eingeschraubt und mit Pizein gedichtet.

Kratky: Welche Präparate hatten Sie untersucht, bei denen Sie keinen Zusammenhang zwischen Kleinwinkelstreuung und Kettenlänge nachweisen konnten? Da die Kleinwinkelstreuung von Kristallitgrößen abhängt und nicht von Molekülläugen, ist ein solcher Zusammenhang auch nicht zu erwarten.

Kießig: Wir untersuchten eine Methylzellulose mit dem Polymerisationsgrad 43 und eine Azetylzellulose mit dem Polymerisationsgrad 16.

Heß: Nach den älteren Anschauungen über den Aufbau der Zellulose nimmt man an, daß die Länge der Kristallite etwa mit den mittleren Längen der Ketten übereinstimmt. In diesem Sinne konnte erwartet werden, daß die Länge der Moleküle in Form von verwaschenen diatropen Reflexen im Röntgenbild in Erscheinung treten.

Schlußworte von J. Löbering:

Meine Herren! Wir sind am Ende des offiziellen, des Vortragsteiles unserer Tagung. Bevor wir nun noch gemeinsam das Werk und die Versuchsfabrik besichtigen, gestatten Sie, daß ich zum Abschluß Ihnen allen herzlich danke. An erster Stelle den Vortragenden, die uns durch ihre Berichte viele interessante neue Dinge erzählt haben; genau so aber auch denen, die durch ihre rege Teilnahme an den Diskussionen die Resonanz zu dem Vorgetragenen gebracht haben. Diese Resonanz scheint besonders wichtig, weil sie ein Zeichen für unsere Zusammenarbeit ist. Auch wir Kelheimer hoffen, unser Teil dazu beigetragen zu haben. Es ist vielleicht das erste Mal gewesen, daß einem solchen allgemeineren Kreis und in einem so frühen Stadium der Entwicklung ein neues Verfahren hemmungslos in seinen Grundzügen bekanntgegeben wurde.

Wir alle ziehen ja schließlich an demselben Strang und tun unsere Pflicht für Führer und Volk. Deshalb glaube ich auch, daß wir bei unserer gemeinsamen Aufgabe und Arbeit ein kameradschaftliches Vertrauen zueinander besitzen sollen. Einer Forschung, die von diesem Geiste beseelt ist, werden auch Erfolge beschieden sein, und ich hoffe, daß unser gemeinsamer Wille — von Seiten der Wissenschaftler und Techniker — Grundlagen- und Zweckforschung möglichst nahe miteinander zu verbinden, auch in diesen beiden Tagen verwirklicht worden ist.

* * *

Prof. Ostwald übermittelt im Namen der Redner und Zuhörer dem Hausherrn, Herrn Direktor Borst, und dem Verhandlungsleiter, Herrn Dr. Löbering, den Dank der Gäste für die großzügige Gastfreundschaft sowie die Glückwünsche zu der ausgezeichnet gelungenen Planung wie Durchführung der Versammlung.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Celle (Institutsvorstand: Prof. Dr. Albert Koch).

Vom Ringschluß bis zur Nylonfaser. Carothers Arbeiten über Kondensationspolymerisation und Ringschluß.[1])

Von Walter Scheele (Celle/Hannover).

(Eingegangen am 6. Dezember 1941)

„In diesem Sinne wollen wir bei den folgenden Vorträgen den überatomaren und übermolekularen Strukturen in aller ihrer Mannigfaltigkeit, desgleichen den sekundären, schwächeren Kräften, die diese Strukturen höherer Ordnung aufbauen, nicht weniger Aufmerksamkeit schenken als den primären Bauelementen und den sie aufbauenden Kräften." (Wo. Ostwald: Aus seiner Rede anläßlich der Tagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden 1941.)

I. Einleitung.

Es gibt eine große Anzahl von Abhandlungen der in- und ausländischen Literatur, die sich mit den Polyamiden beschäftigen, jener interessanten Klasse von höhermolekularen Verbindungen, die hauptsächlich von W. H. Carothers und seinen Mitarbeitern systematisch erforscht worden ist und die besonders deswegen die Aufmerksamkeit der Chemiker und Techniker auf sich gelenkt hat, weil eine größere Zahl von Polyamiden zu biegsamen, geschmeidigen Fäden erheblicher Festigkeit verarbeitet werden kann. Tatsächlich werden in Veröffentlichungen über Polyamide vorwiegend deren fadenbildende Eigenschaften in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt. Jedoch ist es besonders lehrreich, einmal den mühsamen Weg rein chemischer Forschungsarbeit zu verfolgen, der zur Entdeckung der als Nylon (USA.) bezeichneten vollsynthetischen Faser geführt hat. Man wird dann nämlich erkennen, daß die Entdeckung der Nylon-Faser ein Beispiel ist, das uns zeigen kann, wie neue, bahnbrechende Errungenschaften technischer Art häufig im Zuge planmäßiger Grundlagenforschung gewonnen werden, ein Umstand, der leider nach Bekanntwerden praktischer Nutzanwendungen allzu leicht der Vergessenheit anheim fällt. Es ist daher auch nicht die Absicht der vorliegenden Abhandlung, das über Polyamide Bekannte lediglich zu referieren, sondern es soll versucht werden, mit den folgenden Darlegungen eine möglichst umfassende Entwicklung dieses Gebietes zu geben.

Was man auch immer auf dem Gebiete der natürlichen Hochmolekularen vom Typus der Zellulose oder des Kautschuks an Problemen zur Zeit erblicken mag, folgende grundsätzliche Vorstellungen von ihrem chemischen Aufbau dürfen heute als sicher gelten: die hochmolekulare Natur, die Zusammensetzung aus Kettenmolekülen erheblicher Länge sowie deren Aufbau aus Grundbausteinen. Wesentlich gefördert wurde die Erforschung der Konstitution dieser Körper durch die umfassenden Untersuchungen Staudinger's und seiner Mitarbeiter an einigen als Modell betrachteten synthetischen Hochpolymeren wie den Polyoxymethylenen, den Polystyrolen, den Polyakrylsäuren und ähnlichen mehr, Untersuchungen, im Verlaufe derer auch eine Methodik erarbeitet wurde, durch die einige der natürlichen Hochmolekularen einer eingehenderen Konstitutionsaufklärung zugänglich geworden sind. Darüber hinaus aber hat Staudinger's Werk eine Fülle von Anregungen auf dem Gebiete der Synthese hochpolymerer Verbindungen vermittelt, wie überhaupt das Augenmerk auf solche Reaktionen gelenkt worden ist, bei deren Ablauf große Moleküle gebildet werden. Es ist nicht weiter verwunderlich, daß man — angeregt durch die zahlreichen Arbeiten Staudinger's — den Polymerisationsharzen ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat. Wertvolle wissenschaftliche Erkenntnisse, aus denen die Technik reichlichen Nutzen ziehen konnte, sind über diese so wichtigen Verbindungen gewonnen worden.

Bei den von Staudinger untersuchten Polymerisaten handelt es sich um additionspolymere Verbindungen, d. h. um solche, die sich durch Selbstaddition der Ausgangskomponenten bilden. So entsteht z. B. aus Styrol Polystyrol, indem durch intermolekulare Absättigung der Doppelbindungen eine Verknüpfung vieler Styrolmoleküle zu einem großen,

[1]) Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ganz vorwiegend mit den chemischen Grundtatsachen, die W. H. Carothers und seine Mitarbeiter über kondensationspolymere Verbindungen entweder neu erarbeitet oder — soweit ältere Arbeiten darüber bereits vorlagen — eingehender und erschöpfender behandelt haben. Es ist daher in den Ausführungen auch durchweg nur von den Untersuchungen von Carothers die Rede. Aus diesem Grunde ist im laufenden Text auch nicht jeweils auf die Originalarbeiten von Carothers und Mitarbeitern hingewiesen worden. Diese sind vielmehr in dem am Schluß der Abhandlung gebrachten Literaturverzeichnis — nach Gebieten geordnet — unter A., B., C., D. und E. zusammengestellt. Die Aufzählung erhebt nicht den Anspruch auf Vollzähligkeit. Sind aber im Zuge der Abhandlung auch wesentliche Arbeiten anderer Forscher berührt, so ist dort gleich auf sie verwiesen. Diese Publikationen finden sich im Absatz F. des Literaturverzeichnisses. Die vorliegende Arbeit behandelt vorwiegend die Chemie der Kondensationspolymeren und weniger die Verfahrenstechnik und Anwendung dieser Kunststoffe. Dafür aber enthält das Literaturverzeichnis auch eine Anzahl von Patenten, die der Leser benutzen mag, falls er hierüber Einzelheiten zu erfahren wünscht. Derartige Patente befinden sich ebenfalls im Abschnitt F. des Schrifttumsverzeichnisses.

kettenförmigen Molekül mittels Hauptvalenzen erfolgt. Entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Polymerisation der Akrylsäure oder den Vinylderivaten wie Vinylchlorid, Vinylzyanid und ähnlichen mehr. Die Additionspolymerisation ist eine Reaktion, die im allgemeinen zu kleinen Molekülen führt, falls sie bei höherer Temperatur durchgeführt wird, während extrem hochpolymere Produkte vorzugsweise bei tieferen Temperaturen gebildet werden.

Im Gegensatz zu der von Staudinger besonders studierten Additionspolymerisation steht die Kondensationspolymerisation, bei der die Bildung hochmolekularer Reaktionsprodukte durch den Ablauf solcher intermolekularer Reaktionen erfolgt, bei denen Wasser, Ammoniak, Chlorwasserstoff und dergleichen entbunden werden können. Dieser Reaktionstyp ist unter anderem dadurch von der Additionspolymerisation unterschieden, daß die Bildung extrem hochmolekularer Verbindungen bei höheren Temperaturen begünstigt ist. Wie soeben hervorgehoben wurde, ist bei der Additionspolymerisation gerade das Entgegengesetzte der Fall. Die Erfahrung hat weiterhin gezeigt, daß Kondensationspolymere im allgemeinen nur durch chemische Eingriffe in die Ausgangskomponenten gespalten werden können, insbesondere durch Einwirkung hydrolysierender Agenzien. Dagegen können Additionspolymere bereits durch thermische Behandlung in ihre Bestandteile zerlegt werden.

Die Chemie der Kondensationspolymeren ist nun besonders von W. H. Carothers und seiner Schule gepflegt worden, wobei es wohl ursprünglich die Absicht von Carothers gewesen ist, durch das Studium von Polykondensationsreaktionen tieferen Einblick in den Ablauf solcher Reaktionen zu gewinnen, die zur Bildung hochmolekularer Verbindungen Anlaß geben können. Es wäre daher wohl verfehlt, wollte man von vornherein unterstellen, daß Carothers dabei die Herstellung vollsynthetischer Fasern im Auge hatte. Vielmehr darf als sicher gelten, daß Carothers seine Untersuchungen in der Annahme begann, daß die Polykondensationsreaktionen von einfacherer Natur seien als die Additionspolymerisationen und daß sie daher auch leichter einen Einblick in ihren Ablauf gestatteten als die letzteren. Hierüber kann man zwar verschiedener Auffassung sein, doch ist das in diesem Zusammenhang ohne Belang.

II. Allgemeine Betrachtungen über die Kondensationspolymerisation.

Bevor auf die Arbeiten von Carothers im einzelnen eingegangen wird, soll zunächst einmal untersucht werden, zu welcher Art von Reaktionsprodukten eine Kondensationsreaktion prinzipiell führen kann; denn damit wird bereits die engere Problemstellung, die den Arbeiten von Carothers zugrunde gelegen hat, berührt.

Wenn Äthylalkohol und Essigsäure miteinander reagieren, so erhält man stets ein und dasselbe Reaktionsprodukt, nämlich den Essigsäureäthylester; und die Esterbildung ist dadurch zustandegekommen, daß die COOH-Gruppe der Säure mit der OH-Gruppe des Alkohols unter Austritt von Wasser reagiert hat, wodurch eine Verknüpfung von Säurerest und Alkoholrest erfolgt ist. Es empfiehlt sich, die Karboxylgruppe der Säure und die Hydroxylgruppe des Alkohols als funktionelle Gruppen zu bezeichnen, weil sie die die Reaktion hervorbringenden Bestandteile der Moleküle vorstellen. In diesem Sinne sind Essigsäure und Äthylalkohol unifunktionelle Moleküle; und die hier erörterte Esterbildung kann als eine unifunktionelle Reaktion angesehen werden. Man sieht nun, daß beim Ablauf von Kondensationsreaktionen, an denen unifunktionelle Moleküle beteiligt sind, keine hochmolekularen Verbindungen gebildet werden können.

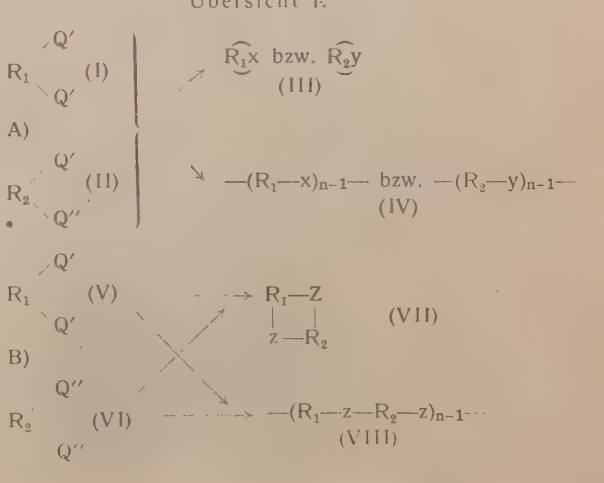
Anders werden die Verhältnisse aber, wenn Moleküle betrachtet werden, die mehrere funktionelle Gruppen enthalten. Im Rahmen der Arbeiten von Carothers und seiner Schule spielen nun Verbindungen wie die Dikarbonsäuren, die zweiwertigen Alkohole, die Diamine, die Oxysäuren oder die Aminosäuren eine hervorragende Rolle. Sie besitzen entweder zwei gleiche oder zwei verschiedene funktionelle Gruppen, sind also sämtlich bifunktionelle Verbindungen. An Hand der Übersicht 1 soll kurz erläutert werden, welche Reaktionsprodukte erwartet werden dürfen, wenn bifunktionelle Verbindungen in Reaktion treten.

$Q'—R_1—Q'$ (I) bzw. $Q'—R_2—Q''$ (II) seien bifunktionelle Molekeln mit jeweils zwei, im ersten Falle gleichen, im zweiten verschiedenen funktionellen Gruppen Q′ und Q′ bzw. Q′ und Q″ sowie jeweils einem zweiwertigen organischen Rest R_1 bzw. R_2. Wenn nun die beiden einander gleichen Gruppen Q′ in (I) untereinander und die Gruppen Q′ und Q″ in (II) miteinander eine Kondensationsreaktion eingehen, so kann diese in beiden Fällen entweder intermolekular oder aber intramolekular verlaufen, wobei jeweils eine neue Gruppe x bzw. y gebildet wird. Ist die Reaktion eine intermolekulare, so kann das Reaktionsprodukt ein lineares Kondensationspolymeres (IV) sein, in dem sich die Struktureinheiten,

$(R_1—x)—$ bzw. $—(R_2—y)—$, (n—1)mal

wiederholen und in dem die Endgruppen der Moleküle Q′ bzw. Q′ und Q″ sind. Es besteht aber auch prinzipiell die Möglichkeit, daß sich makrozyklische Ringsysteme bilden, daß also die Molekülenden des linearen Kondensationspolymeren sich zu einem n-gliedrigen Ring schließen. Verläuft die Reaktion dagegen intramolekular, so bilden sich in beiden betrachteten Fällen zyklische Körper, die nur eine Struktureinheit pro Molekül enthalten (III). Sie sind keine polymeren Körper, sondern monomere Ringsysteme.

Übersicht 1.



Die Verbindung (II) enthält zwei verschiedene funktionelle Gruppen in einem Molekül vereint. Die beiden Gruppen Q′ und Q″ können nun aber auch auf zwei verschiedene Verbindungen verteilt sein, von denen eine jede dann bifunktionell ist, so daß man also eine Reaktion zweier verschiedener bifunktioneller Verbindungen (V) und (VI) erwarten darf. Führt man die Reaktion so, daß eine Kondensationsreaktion zwischen den funktionellen Gruppen Q′ und Q″ erfolgt und nicht die Gruppen Q′ bzw. Q″ jeweils untereinander reagieren, so besteht abermals die Möglichkeit, daß die Reaktionsprodukte entweder lineare bzw. makrozyklische Kondensationspolymere (VIII) oder aber monomere zyklische Körper (VII) sind, deren Gliederzahl gleich der Anzahl der durch fortlaufende Hauptvalenzen miteinander verbundenen Atome der Struktureinheit ist. Ein monomerer Ring bildet sich also, indem zunächst durch intermolekulare Reaktion die Struktureinheit entsteht, die sich dann intramolekular zu einem Ringsystem schließt. In dem linearen Kondensationspolymeren (VIII) erkennt man die Struktureinheit —(R_1—z—R_2—z)—. Die hier erörterte Kondensationspolymerisation kann zum Unterschied von der unter A) beschriebenen als bi-bifunktionell bezeichnet werden.

Durch die soeben angestellten Betrachtungen wird die Frage aufgeworfen, von welchen Umständen es abhängt, ob beim Ablauf bifunktioneller oder bibifunktioneller Reaktionen Ringsysteme oder aber jene linearen Kondensationspolymeren gebildet werden. Theoretisch läßt sich übersehen, daß die Verhältnisse sich vorwiegend danach richten werden, wieviel Kohlenstoffatome der zweiwertige organische Rest R — falls man einmal eine bifunktionelle Reaktion ins Auge fast — enthält. Danach nämlich wird sich die Gliederzahl des zu erwartenden Ringsystems richten. Bekanntlich bilden sich aber organische zyklische Verbindungen je nach der Gliederzahl mit verschiedener Leichtigkeit; und diese Verhältnisse werden durch die Theorie von Baeyer, erschöpfender noch durch die von Sachse und Mohr entwickelten Vorstellungen gedeutet. Danach sind — wie am Modell gezeigt werden kann — 2-, 3- und 4-Ringe nicht spannungsfrei zu konstruieren; aber die Spannung nimmt vom 2-Ring über den 3-Ring bis zum 4-Ring ab und verschwindet praktisch vollständig beim 5-Ringsystem, bei dem noch alle Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen. Versucht man nun einen 6-Ring so zu konstruieren, daß auch in diesem Falle alle C-Atome in einer Ebene liegen, so treten erneut Spannungen auf. Diese am Modell gewonnenen Vorstellungen über das Auftreten von Spannungen im 6-Ring stehen aber nicht mit dem Experiment in Einklang, welches zeigt, daß die Verbrennungswärmen pro CH_2-Einheit beim 5- und 6-Ring praktisch einander gleich sind, woraus sich ergibt, daß ein 6-Ring kaum Spannungen enthalten kann. Nun gelingt es, einen völlig spannungsfreien 6-Ring nur dann herzustellen, wenn man den Kohlenstoffatomen eine gewisse Drehung um ihre Valenzen einräumt, so daß einzelne von ihnen aus der Ebene herausrücken können. Auf die gleiche Weise kann man zu spannungsfreien 7-, 8- usw. Ringen gelangen. Man sollte daher erwarten, daß sich — rein energetisch betrachtet — 5-, 6-, 7- usw. Ringe mit praktisch gleicher Leichtigkeit bilden. Wenn sich aber trotzdem höhergliedrige Ringe „schwieriger" bilden als Ringe mit kleinerer Gliederzahl, so muß man bedenken, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die Enden einer Kohlenstoffkette in eine für die intramolekulare Ringschlußbildung günstige Position zueinander gelangen, um so geringer wird, je länger die Kette ist, d. h. je mehr Glieder sie enthält. Daher darf man erwarten, daß im Falle der obenerwähnten bifunktionellen Reaktionen die Kondensationspolymerisation um so mehr in den Vordergrund treten wird, je höher die Gliederzahl der gleichermaßen zu erwartenden zyklischen Monomeren ist. Insonderheit darf angenommen werden, daß diese nur dann vorwiegende Reaktionsprodukte sein werden, wenn 5- oder 6-Ringe entstehen können. Mit anderen Worten: Nur wenn die Struktureinheit des bei einer bifunktionellen Reaktion zu erwartenden Produktes mehr als 6 Glieder enthält, darf mit der Bildung von hochmolekularen Verbindungen gerechnet werden.

Diese an Hand theoretischer Überlegungen abzuschätzenden Verhältnisse sind von Carothers an zahlreichen Beispielen experimentell geprüft und im wesentlichen auch bestätigt worden. Es hat sich gezeigt, daß sich die Entstehung des einen oder anderen Reaktionsproduktes weitgehend nach den eben angestellten Betrachtungen über die Bildung von Ringsystemen richtet. Darüber hinaus aber sind im Zuge dieser Untersuchungen eine Reihe von Kondensationspolymeren erstmalig hergestellt bzw. eingehender erforscht worden, die, sowohl vom rein wissenschaftlichen als auch vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, von großem Interesse sind. Gleichzeitig wurde eine größere Anzahl von makrozyklischen Ringsystemen aufgefunden und genauer beschrieben.

III. Die Polyanhydride.

Wie bereits erwähnt, sind die Dikarbonsäuren, die Polymethylenglykole, die ω-Oxysäuren, die Diamine sowie die ω-Aminosäuren Beispiele für bifunktionelle Verbindungen; und es können durch den Ablauf bifunktioneller Reaktionen die Dikarbonsäuren inter- oder intramolekulare Anhydride, die ω-Oxysäuren inter- oder intramolekulare Ester und die ω-Aminosäuren entsprechend Polyamide oder aber Laktame bilden. Ähnlich vermögen Dikarbonsäuren mit Polymethylenglykolen oder aber Diaminen nach Art einer bi-bifunktionellen Reaktion zu reagieren. Es soll im folgenden an Hand der Übersicht 2 zunächst die Chemie der Anhydride näher diskutiert werden.

Wenn man die aliphatischen Dikarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC—$(CH_2)_n$—COOH mit Essigsäureanhydrid oder aber Azetylchlorid behandelt und die flüchtigen Bestandteile nach beendeter Reaktion durch eine Vakuumdestillation entfernt, so erhält man Anhydride der jeweils angewendeten Säuren. Sie sind entweder flüchtige und leicht lösliche Substanzen oder aber nicht flüchtig und mehr oder weniger unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Bekanntlich sind die Anhydride im Falle der Bernsteinsäure und der Glutarsäure stets monomere 5- bzw. 6-Ringe; und man sieht, daß — in Einklang mit der Theorie über die Entstehung zyklischer Verbindungen — beim Ablauf bifunktioneller Reaktionen mit Leichtigkeit intramolekulare Ringschlüsse erfolgen können, wenn die Möglichkeit zur Bildung von 5- oder 6-Ringen gegeben ist. Aus der erwähnten Theorie folgt aber weiterhin, daß der Entstehung noch höhergliedriger Ringsysteme prinzipiell nichts im Wege steht und daß sie — vom energetischen Standpunkt aus betrachtet — mit eben der gleichen Leichtigkeit erfolgen kann wie im Falle von 5- und 6-Ringen.

Am Beispiel der Adipinsäure kann man jedoch zeigen, daß die Bildung von Ringsystemen mit mehr als 6 Gliedern noch von weiteren Faktoren, die einer Zyklisierung hindernd im Wege stehen, abhängig sein muß; denn das zu erwartende 7-gliedrige Anhydrid der Adipinsäure bildet sich nicht so ohne weiteres. Vielmehr verläuft die Anhydridbildung der Adipinsäure vorzugsweise intermolekular; und es entsteht ein kondensationspolymeres Anhydrid, das ein hochmolekularer Körper der allgemeinen Formel

$$E—(CO—(CH_2)_4—O—CO)_n—E'$$

ist (E und E′ sind die Endgruppen). Dieser wird bei höherer Temperatur (ca. 200°) und im Vakuum zwar zu dem monomeren zyklischen Anhydrid (7-Ring) zerlegt; aber das Monomere ist nicht sonderlich stabil und geht bei Zimmertemperatur langsam, bei höherer Temperatur schneller wieder in das kondensationspolymere Produkt über.

Ist schon das monomere Anhydrid der Adipinsäure eine instabile Verbindung, so darf man erwarten, daß bei der Pimelinsäure, deren zyklisches Anhydrid ein 8-Ring ist, die intermolekulare Anhydridbildung und damit die Entstehung eines höhermolekularen Kondensationspolymeren noch mehr in den Vordergrund tritt. Tatsächlich gibt die Pimelinsäure unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen nur ein höhermolekulares Anhydrid, das aber — zum Unterschied von dem polymeren Adipinsäureanhydrid — selbst durch Erhitzen im Vakuum nicht mehr zu einem zyklischen Monomeren gespalten werden kann, es sei denn, daß besondere Bedingungen bei den Versuchen eingehalten werden, von denen nachher die Rede sein wird.

Wie die Pimelinsäure verhalten sich auch die höheren Homologen der Dikarbonsäuren; sie lassen sich unter den normalerweise zu realisierenden Versuchsbedingungen nur in höhermolekulare Anhydride überführen, die von Carothers als α-Anhydride bezeichnet worden sind. Das Experiment bestätigt daher die Vermutung, daß bifunktionelle Reaktionen nur dann intramolekular verlaufen werden, wenn 5- oder 6-Ringe gebildet werden können. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von großer Bedeutung, daß das 7-gliedrige zyklische Anhydrid der Adipinsäure offensichtlich nicht das Primärprodukt der bifunktionellen Anhydridbildung ist. Vielmehr entsteht dieses vermutlich nur infolge einer bei der Synthese gleichzeitig erfolgenden Depolymerisation des kondensationspolymeren α-Anhydrids.

Die hier diskutierten polymeren Anhydride der homologen Dikarbonsäuren sind mikrokristalline Verbindungen. Aber selbst bei Zuhilfenahme des Mikroskops ist ihre kristalline Natur zuweilen nur schwierig zu erkennen. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen in einem gewöhnlichen Vakuum verändern sich die polymeren α-Anhydride nicht, und im allgemeinen tritt auch keine Destillation auf. Die Molekulargewichte der Verbindungen liegen durchweg zwischen 3000 und 5000. Gegenüber Feuchtigkeit sind die Anhydride sehr empfindlich und werden dadurch langsam wieder zu den Dikarbonsäuren abgebaut.

Da sich gezeigt hat, daß sich im Zuge bifunktioneller Reaktionen vorzugsweise und in Übereinstimmung mit Modellbetrachtungen über die Entstehung zyklischer Verbindungen nur monomere 5- oder 6-Ringe bilden, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Polyanhydride höheren Molgewichts, die eine größere Anzahl von Struktureinheiten pro Molekül enthalten, makrozyklische Verbindungen sind. Es ist nämlich nicht gut einzusehen, warum sich sehr hochgliedrige Ringsysteme leichter bilden sollten als solche mit kleinerer Ringgliederzahl. Zweifelsohne sind daher die α-Anhydride lineare Kettenmoleküle, deren Endgruppen Karboxyle sind. Beim Umsatz der Polyanhydride mit Anilin erhält man 2 Mole des Monoanilids, 1 Mol Dianilid und 1 Mol der Dikarbonsäure. Durch dieses Verhalten gegenüber Anilin unterscheiden sich die Polyanhydride auch rein chemisch scharf von den monomeren, zyklischen Anhydriden, die bei der in Frage stehenden Reaktion lediglich das Monoanilid ergeben.

Wie bereits erwähnt, ist es selbst durch noch so langes Erhitzen in einem Vakuum nicht möglich, die einmal gebildeten α-Polyanhydride noch weiterhin zu verändern und etwa in Produkte mit noch höherem Molekulargewicht zu überführen. Dieses kann erst durch Anwendung eines besonderen Kunstgriffes, nämlich mittels der sogenannten Molekulardestillation, erreicht werden. Sie besteht darin, daß man das Erhitzen des Polyanhydrids in einem Vakuum von 10^{-5} mm Hg bei einer Temperatur, die nur wenig unterhalb der Zersetzungstemperatur der Verbindung liegt, vornimmt und gleichzeitig dafür Sorge trägt, daß jegliche sich bildenden flüchtigen Bestandteile laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Letzteres geschieht dadurch, daß man einen Intensivkühler dicht über der Oberfläche der Substanz anbringt, wobei die Entfernung der Kühleroberfläche von dem geschmolzenen Reaktionsgut von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der aus der Substanz entweichenden Molekeln sein soll. Unter diesen Bedingungen tritt eine Veränderung des Polyanhydrids ein, was sich daran zu erkennen gibt, daß sich auf dem Kühler Kristalle bzw. Flüssigkeitstropfen ansammeln und die geschmolzenen Polyanhydride selber zunehmend viskoser werden.

Destillat und Rückstand bestehen wiederum aus Anhydriden; und es ergibt sich also, daß man auf die geschilderte Art aus der α-Form zwei neue Anhydride erhalten kann. Dem Vorschlage von Carothers folgend, wird die flüchtige Komponente künftig als β-Anhydrid und die im Kolben verbliebene, bei der Versuchstemperatur hochviskose Form als ω-Anhydrid bezeichnet.

Carothers konnte nun zeigen, daß die β-Anhydride der höheren Homologen der aliphatischen Dikarbonsäuren sämtlich makrozyklische Verbindungen sind, und zwar entweder vorwiegend monomere oder dimere Ringsysteme. Die bei den α-Anhydriden von der Pimelinsäure aufwärts gefundenen Verhältnisse sind also ähnlich denjenigen, die bereits bei dem α-Anhydrid der Adipinsäure angetroffen wurden. Während aber polymeres Adipinsäureanhydrid schon beim Erhitzen in einem gewöhnlichen Vakuum auf höhere Temperaturen zu dem monomeren 7-Ring aufspaltet, werden die α-Anhydride, bei denen die Struktureinheit mehr als 7 Gruppen enthält, erst unter den Bedingungen der Molekulardestillation zu den zyklischen Verbindungen depolymerisiert. Immerhin gelingt es dann — genügend lange Versuchsdauer vorausgesetzt — das gesamte Polyanhydrid in die β-Form zu überführen, so daß also selbst die sehr viskosen und offensichtlich sehr hochmolekularen ω-Anhydride endlich ebenfalls zu den Monomeren oder Dimeren depolymerisiert werden.

Bei Betrachtung der in der Übersicht 2 aufgeführten β-Anhydride erkennt man, daß von der Pimelinsäure, $HOOC—(CH_2)_5—COOH$, bis zur Brassylsäure, $HOOC—(CH_2)_{11}—COOH$, immer abwechselnd vorwiegend das monomere oder dimere β-Anhydrid entstehen, und zwar bilden die α-Anhydride mit gradzahliger Struktureinheit die monomeren Ringe, während bei ungradzahliger Struktureinheit praktisch nur die Dimeren beobachtet werden. Geht man von der Brassylsäure zu den noch höheren Dikarbonsäuren

Übersicht 2. Chemie der Polyanhydride der aliphatisch

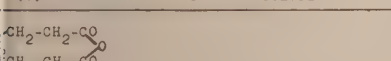
Bernsteinsäure	$CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}COOH$	$CH_2\text{-}CO$ $CH_2\text{-}CO$ O (5)	
Glutarsäure	$CH_2\text{-}COOH$ CH_2 $CH_2\text{-}COOH$	$CH_2\text{-}CO$ CH_2 $CH_2\text{-}CO$ O (6)	$(CH_2)_{2\text{-}4}$ (CONH-C_6H_5, COOH) cyclisch, monomer
Adipinsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO$ O (7) Sm: 20° $-(O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO)_n-$ (7)	→
Pimelinsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ CH_2 $CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO)_n-$ (8)	
Suberinsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_6\text{-}CO)_n-$ (9)	$(CH_2)_{5\text{-}16}$ (CONH-C_6H_5, COOH) 2 Mole.
Azelainsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ CH_2 $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_7\text{-}CO)_n-$ (10)	
Sebacinsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_8\text{-}CO)_n-$ (11)	$(CH_2)_{5\text{-}16}$ (CONH-C_6H_5, CONH-C_6H_5) 1 Mol.
Undecan-dicarbonsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ CH_2 $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_9\text{-}CO)_n-$ (12)	$(CH_2)_{5\text{-}16}$ (COOH, COOH) 1 Mol.
Dedecan-dicarbonsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_{10}\text{-}CO)_n-$ (13)	α-Formen = Kondensations-polymere. M ∿ 3000 - 5000 mikrokristallin. allgemeine Formel: $-(O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_x\text{-}CO)_n-$
Brassylsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ CH_2 $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_{11}\text{-}CO)_n-$ (14)	
Tetradecan-dicarbonsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_{12}\text{-}CO)_n-$ (15)	
Octadecan-dicarbonsäure	$CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$	$-(O\text{-}CO(CH_2)_{16}\text{-}CO)_n-$ (19)	

über, so werden nur noch die monomeren β-Formen gebildet, ganz gleichgültig, ob die Struktureinheit gradzahlig oder aber ungradzahlig ist. So liefert bereits die α-Form des Tetradekandikarbonsäureanhydrids nur das Monomere; und so verhält sich

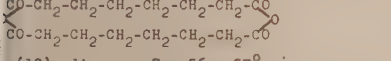
carbonsäuren.

β-Formen = makrocyclische Anhydride. Neben ihnen: ω-Formen = Superkondensationspolymere mit $M \sim 3000 - 5000$. Opak, hornartig und fadenbildend.

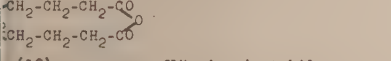
(7) monomer Sm: 20° instabil



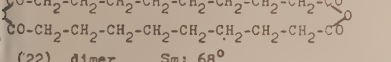
(8) monomer flüssig, instabil



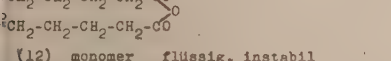
(18) dimer Sm: 56 - 57°



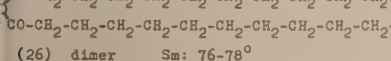
(10) monomer flüssig, instabil



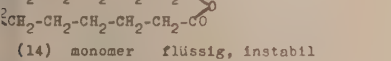
(22) dimer Sm: 68°



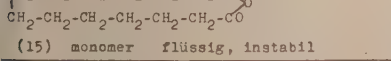
(12) monomer flüssig, instabil



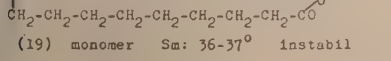
(26) dimer Sm: 76-78°



(14) monomer flüssig, instabil



(15) monomer flüssig, instabil



(19) monomer Sm: 36-37° instabil

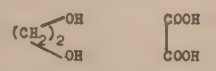
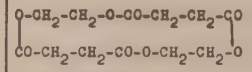
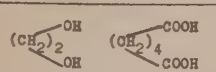
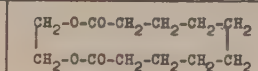
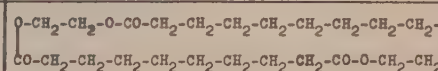
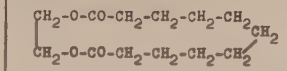
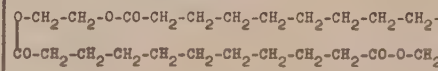
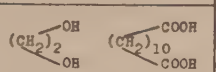
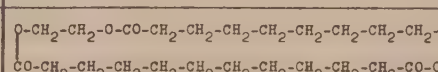
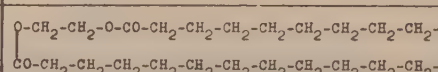
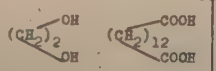
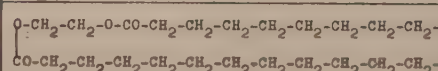
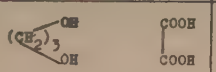
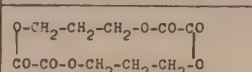
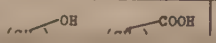
auch α-Oktadekandikarbonsäureanhydrid bei der Molekulardestillation. Man darf daher auch annehmen, daß die in der Übersicht 2 nicht enthaltenen Dikarbonsäuren, HOOC—$(CH_2)_{13}$—COOH, HOOC—$(CH_2)_{14}$—COOH und HOOC—$(CH_2)_{15}$—COOH ebenfalls praktisch ausschließlich die monomeren β-Anhydride ergeben würden.

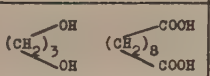
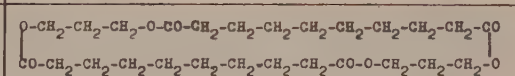
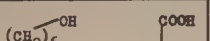
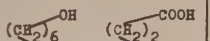
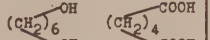
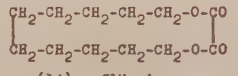
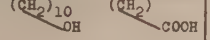
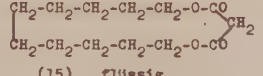
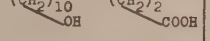
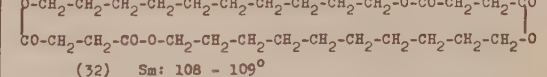
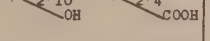
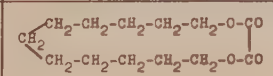
Die Aufspaltung der α-Anhydride zu monomeren oder dimeren zyklischen Verbindungen selbst sehr hoher Ringgliederzahl bestätigt mit aller Deutlichkeit die von Sachse und Mohr entwickelte Theorie, wonach zyklische Systeme mit einer Gliederzahl, die größer als 6 ist, offensichtlich spannungsfrei sind. Jedoch bilden sich diese makrozyklischen Ringsysteme — wie die erörterten Untersuchungen zeigen — niemals direkt im Zuge einer intramolekular verlaufenden bifunktionellen Reaktion, sondern stets aus den primär entstehenden linearen Kondensationspolymeren, den α-Polyanhydriden.

In dem hier vorliegenden Fall sind die Ringsysteme nicht sonderlich stabil, und zwar besonders die monomeren zyklischen Anhydride nicht. Diese ähneln in ihren Eigenschaften weitgehend dem zyklischen, 7-gliedrigen Adipinsäureanhydrid, das selbst bei Zimmertemperatur — dann allerdings nur langsam — in das polymere Anhydrid übergeht. Auch die monomeren β-Formen der höheren Dikarbonsäuren zeigen, wenn auch graduell unterschiedlich, dieses Verhalten. Z. B. polymerisieren einige von ihnen — und zwar die 8-, 10- und 12-gliedrigen Ringe — so leicht, daß sie nur bei Kühlung mit flüssiger Luft im Zuge der Molekulardestillation erhalten werden können. Stabiler sind schon die dimeren β-Anhydride. Aber auch diese können in höhermolekulare Kondensationspolymere zurückverwandelt werden, nämlich bei höherer Temperatur und vornehmlich in der Nähe ihrer Schmelzpunkte. Die Instabilität der β-Anhydride ist in dem Reaktionsvermögen der Anhydride überhaupt begründet und darf daher wohl auch nicht mit Betrachtungen über die Stabilität höhergliedriger Ringsysteme im allgemeinen in Zusammenhang gebracht werden. Die außerordentliche Reaktionsfreudigkeit der Anhydride vermag auch die Bildung der zyklischen Verbindungen aus den Kondensationspolymeren zu erklären. Man muß annehmen, daß stets äußerst geringe Mengen der niedermolekularen zyklischen Anhydride in den α-Anhydriden enthalten sind, die mit diesen im Gleichgewicht stehen. Werden sie im Laufe der Molekulardestillation entfernt, so müssen sie sich zur Aufrechterhaltung des Gleichwichtes nachbilden. Vermutlich reagieren dabei die Molekeln der α-Anhydride unter sich nach Art einer dem Esterumtausch analogen Reaktion, wobei β-Anhydride und ω-Anhydride nebeneinander entstehen.

Die ω-Anhydride sind in erkaltetem Zustand harte, opake Massen, die in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel unlöslich sind. Sie müssen von sehr hohem Molgewicht sein und sind jedenfalls hochmolekularer als die α-Anhydride, aus denen sie entstehen. Die auch als Superpolyanhydride bezeichneten ω-Formen zeigen nun die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen plötzlich durchscheinend zu werden, ohne daß sie dabei bereits merkliches Fließvermögen aufweisen. Bei weiterem Erhitzen können sie schließlich zu sehr festen, biegsamen und geschmeidigen Fäden gezogen werden, die jedoch deswegen keine Nutzanwendung versprechen, weil sie

Übersicht 4. Chemie der Polyester.

Nr.	Substanzpaar Polymethylenglycol und Dicarbonsäure	Struktureinheiten der α-Formen	β-Formen Monomere Ringsysteme	β-Formen Dimere Ringsysteme
			Neben ihnen ω-Formen = Superpolyester	
(1)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-CO)$_n$- (6)		
(2)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-CH_2-CO)$_n$- (7) flüssig		
(3)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_2$-CO)$_n$- (8) Sm: 108°		 (16)
(4)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_4$-CO)$_n$- (10) Sm: 50°		
(5)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_8$-CO)$_n$- (14) Sm: 79°	 (14) Sm: 40 - 41°	 (28) Sm: 80 - 81°
(6)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_9$-CO)$_n$- (15)	 (15) Sm: 35°	 (30) Sm: 143°
(7)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_{10}$-CO)$_n$- (16)		 (32) Sm: 95 - 96°
(8)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_{11}$-CO)$_n$- (17)		 (34) Sm: 145 - 146°
(9)		-(O-$(CH_2)_2$-O-CO-$(CH_2)_{12}$-CO)$_n$- (18)		 (36) Sm: 102 - 103°
(10)		-(O-$(CH_2)_3$-O-CO-CO)$_n$- (7)		 (14) Sm: 187°
(11)				

(13) 	-(O-$(CH_2)_3$-O-CO-$(CH_2)_8$-CO)$_n$- (15) Sm: 56°		 (30) Sm: 108 - 110°
(14) 	-(O-$(CH_2)_6$-O-CO-CO)$_n$- (10)		
(15) 	-(O-$(CH_2)_6$-O-CO-$(CH_2)_2$-CO)$_n$- (12) Sm: 54 - 57°		
(16) 	-(O-$(CH_2)_6$-O-CO-$(CH_2)_4$-CO)$_n$- (14) Sm: 56°		
(17)	-(O-$(CH_2)_6$-O-CO-$(CH_2)_8$-CO)$_n$- (18) Sm: 67°		
(18)	-(O-$(CH_2)_{10}$-O-CO-CO)$_n$- (14)	 (14) flüssig	
(19) 	-(O-$(CH_2)_{10}$-O-CO-CH_2-CO)$_n$- (15)	 (15) flüssig	
(20) 	-(O-$(CH_2)_{10}$-O-CO$(CH_2)_2$-CO)$_n$- (16) Sm: 68°		 (32) Sm: 108 - 109°
(21) 	-(O-$(CH_2)_{10}$-O-CO$(CH_2)_4$-CO)$_n$- (18) Sm: 77°		
(22)	-(O-$(CH_2)_{10}$-O-CO-$(CH_2)_8$-CO)$_n$- (22) Sm: 68 - 74°		
(23)	-(O-$(CH_2)_{11}$-O-CO-CO)$_n$- 15)		

in Wasser sowie Alkohol unlöslich, in Benzol oder Chloroform dagegen mehr oder weniger leicht löslich sind und die im Vakuum nicht ohne Zersetzung destilliert werden können. Der Mangel an Flüchtigkeit sowie das nicht sonderlich ausgeprägte Lösungsvermögen dieser Verbindungen weist schon darauf hin, daß es sich bei ihnen um hochmolekulare Produkte handeln muß. Tatsächlich läßt sich zeigen, daß die erhaltenen Produkte als kondensationspolymere Ester mit fibrillaren Kettenmolekülen und Molgewichten zwischen 3000 und 5000 aufzufassen sind. Die Endgruppen der Kettenmoleküle sind Karbäthoxygruppen, falls Äthylkarbonat im Überschuß angewendet wurde, und Hydroxylgruppen, wenn die betreffenden Glykole die stöchiometrische Menge überschreiten. Die hochmolekularen Ester sind den α-Anhydriden vergleichbar und haben auch rein äußerlich mancherlei Ähnlichkeit mit ihnen. Z. B. sind sie wie diese mikrokristalline Substanzen, deren kristalline Beschaffenheit zuweilen nur durch das Röntgenogramm erkannt werden kann. Der Einheitlichkeit der Bezeichnung halber werden auch die hier beschriebenen, durch intermolekular verlaufende bi-bifunktionelle Veresterung entstandenen hochmolekularen Kondensationspolymeren als α-Formen der Polyester benannt.

In der Reihe der homologen Polymethylenglykolkarbonate nimmt die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge der Glykole zu, während die Viskosität der geschmolzenen α-Polyester gleichzeitig abnimmt. Erklärt wird diese Erscheinung damit, daß die stark assoziierend wirkenden Karbonylgruppen um so weniger zur Geltung kommen, je größer die Anzahl der weit weniger assoziierend wirkenden CH_2-Gruppen pro Struktureinheit wird; denn um so schwächer müssen gleichzeitig die Kräfte werden, die benachbarte Polyestermoleküle aufeinander auszuüben vermögen. Zunahme der Löslichkeit und Abnahme der Viskosität müssen die Folgen hiervon sein.

Beim Umsatz von Tetramethylenglykol mit Äthylkarbonat erhält man — wie auch bei entsprechender Reaktion der höheren homologen Glykole — unter allen Umständen kondensationspolymere Ester, deren Struktureinheit in diesem Falle 7 Atomgruppen enthält. Kein monomerer Körper wird gebildet; und wenn man den Tetramethylenglykolkohlensäureester einer Destillation im Vakuum unterwirft, so tritt Zersetzung ein. Unter den Zersetzungsprodukten konnte eine kristalline Substanz gefunden werden, die aber nicht ein monomeres 7-gliedriges Ringsystem vorstellt, sondern die der 14-gliedrige dimere Ester ist. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Umesterung des nächst niederen Glykols, des Trimethylenglykols, mit Äthylkarbonat. Zwar kann auch in diesem Fall ein kondensationspolymerer α-Ester erhalten werden; aber bei einer Destillation im Vakuum depolymerisiert er und beträchtliche Mengen des monomeren 6-gliedrigen zyklischen Esters werden erhalten. Das Monomere zeigt die Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur wieder in den polymeren Ester umzuwandeln. Die bei dem Trimethylenglykolpolykohlensäureester angetroffenen Verhältnisse sind also ähnlich denjenigen, die auch beim Polyanhydrid der Adipinsäure beobachtet wurden. So konnte das polymere Adipinsäureanhydrid auch durch Destillation im Vakuum zu einem monomeren, zyklischen Körper (7-gliedriger Ring) depolymerisiert werden. Dieser ging seinerseits bei höherer Temperatur wieder in das Polymere über. Zum Unterschied von dem monomeren Adipinsäureanhydrid, das nur durch Depolymerisation des hochmolekularen α-Anhydrids entsteht, bildet sich monomeres Trimethylenglykolkarbonat — wie aus den Arbeiten von Carothers anscheinend hervorgeht — direkt im Zuge der bi-bifunktionellen Veresterung. Bei der Umesterung von Äthylenglykol mit Äthylkarbonat entsteht jedoch — wie die Theorie es auch voraussieht — ausschließlich der monomere 5-gliedrige zyklische Ester, der unter keinen Umständen polymerisiert werden kann.

Die monomeren Ester, Äthylenglykolkarbonat und Trimethylenglykolkarbonat, unterscheiden sich von den polymeren Verbindungen der höheren homologen Glykole durch ihre größere Flüchtigkeit sowie durch ihre weit größere Löslichkeit. Sie lösen sich z. B. in Wasser sowie Alkohol, in denen die α-Polyester unlöslich sind.

Es ergibt sich also abermals, daß intramolekulare Ringschlüsse nur dann im Zuge von (in diesem Falle) bi-bifunktionellen Reaktionen erfolgen, wenn die Möglichkeit zur Bildung von 5- oder 6-Ringen gegeben ist. Anderenfalls entstehen nur kondensationspolymere Verbindungen.

Tatsächlich bildet unter den in der Übersicht 4 aufgeführten Estern der homologen Glykole mit Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure, Undekandikarbonsäure, Dodekandikarbonsäure, Brassylsäure und Tetradekandikarbonsäure nur das Äthylenglykoloxalat einen monomeren zyklischen Ester. Dieser ist ein 6-gliederiges Ringsystem und zeigt ein dem Trimethylenglykolkarbonat analoges Verhalten. Er geht nämlich selbst bei Zimmertemperatur leicht in den polymeren α-Ester über. Das makrokristalline Monomere verwandelt sich dann langsam in ein mikrokristallines Pulver, das sich als ein polymerer Körper erweist. Das nächst höhere Oxalat, das Trimethylenglykoloxalat (Nr. 10 der Übersicht), ähnelt in seinen Eigenschaften wiederum dem Tetramethylenglykolkarbonat. Es ist ein polymerer Körper; und wenn man ihn im Vakuum zu destillieren versucht, so zersetzt er sich. Unter den Zersetzungsprodukten aber findet man eine geringe Menge eines 14-gliedrigen, dimeren Esters. Entsprechendes Verhalten zeigt noch das Äthylensukzinat, von dem ein 16-gliedriger, dimerer Ester bekannt ist. Alle anderen, in der Übersicht zusammengestellten Ester sind kondensationspolymere Verbindungen, die im Vakuum bei höherer Temperatur nicht destilliert werden können. Ihre Eigenschaften entsprechen durchaus denen der Polyester der Kohlensäure.

Unter besonderen Versuchsbedingungen, nämlich bei Anwendung der als Molekulardestillation bezeichneten, modifizierten Hochvakuumdestillation, gelang es, die α-Polyanhydride weiter umzuwandeln. Dabei bildeten sich einerseits superpolymere und andererseits zyklische Anhydride, und zwar entweder vornehmlich die monomeren oder aber die dimeren Verbindungen. Durch Molekulardestillation fand also gewissermaßen eine Art von „Disproportionierung" statt, indem weitere Polymerisation bei gleichzeitiger Depolymerisation erfolgte. Es war von Interesse, die Methode der Molekulardestillation ebenfalls auf die so ohne weiteres nicht depolymerisierbaren Polyester anzuwenden; denn es konnte erwartet werden, daß unter diesen Bedingungen ebenfalls sowohl Superpolymere als auch zyklische Verbindungen gebildet werden, die mit anderen Methoden scheinbar nicht zugänglich sind.

Ein eingehendes Studium der diesbezüglichen Verhältnisse bei den Polyestern zeigte, daß — um

weitere Reaktion der α-Polyester zu erzwingen — nicht in allen Fällen eine Molekulardestillation durchgeführt zu werden braucht, wenn man den Polyestern Katalysatoren zusetzt. Dann nämlich können die Polyester der Kohlensäure und der Oxalsäure bereits durch Destillation in einem gewöhnlichen Vakuum bzw. bei Anwendung einer vereinfachten Molekulardestillation zu weiterer Reaktion veranlaßt werden. In den übrigen Fällen aber benutzt man vorzugsweise die nämliche Methode wie bei den Polyanhydriden.

Auch die Polyester erfahren nun unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Polymerisation und Depolymerisation. Es seien vorerst die erhaltenen Depolymerisationsprodukte — soweit sie Verfasser aus der Literatur bekannt geworden sind — besprochen, und zwar sei mit den in der Übersicht 3 aufgeführten Depolymerisationsprodukten der Polykohlensäureester begonnen. Auch die Spaltprodukte der Polyester werden als β-Formen bezeichnet.

Die aus den α-Polyestern der Kohlensäure sich bildenden β-Formen sind sämtlich monomere oder dimere Ringsysteme. Während aber die α-Anhydride entweder ganz vorwiegend monomere oder aber dimere zyklische Verbindungen bilden, erhält man im vorliegenden Falle häufig die monomeren und dimeren Ester nebeneinander in jeweils guter Ausbeute; und selbst dort, wo in der Übersicht 3 nur eine der beiden β-Formen aufgeführt ist, darf angenommen werden, daß auch die andere entsteht, wenn auch im allgemeinen in sehr geringer Menge. Das Monomere gibt sich dann — wenn es nicht isoliert werden kann — jedenfalls durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen. Überhaupt hängt es sehr von den Versuchsbedingungen (Temperatur und Druck) ab, in welchem Mengenverhältnis die monomeren und dimeren Ester bei der Destillation entstehen. Alle in der Übersicht 3 verzeichneten Polyester wurden jedoch unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck depolymerisiert.

Daß Äthylenglykolkarbonat und Trimethylenglykolkarbonat 5- bzw. 6-Ringe bilden, wurde bereits hervorgehoben. Das polymere Tetramethylenglykolkarbonat liefert praktisch nur ein dimeres Produkt, das ein Ringsystem mit 14 Gliedern ist. Die folgenden drei Polyester, nämlich Pentamethylenglykol-, Hexamethylenglykol- und Heptamethylenglykolkarbonat depolymerisieren ebenfalls zu dimeren zyklischen Estern mit 16, 18 bzw. 20 Gliedern im Ring. Aber wenn auch in diesen Fällen keine Monomeren isoliert werden konnten, so war ihre Anwesenheit doch am Auftreten ihres charakteristischen Geruchs zu erkennen. Bei der Depolymerisation der folgenden zwei Polyester mit 10 bzw. 11 Gliedern in der Struktureinheit werden jedoch bereits geringe Mengen auch der monomeren zyklischen Verbindungen isoliert; und von nun an nimmt die Menge der gebildeten Monomeren ständig zu. Die Polyester mit 13 und 14 Gliedern in der Struktureinheit liefern neben den dimeren 26- bzw. 28-gliedrigen Ringsystemen größere Mengen der monomeren 13- bzw. 14-Ringe. Geht man in der Reihe der homologen Polykarbonate weiter, so treten endlich die dimeren Ringsysteme ganz in den Hintergrund; und von dem Polykarbonat mit 16 Gliedern in der Struktureinheit ab werden nur noch die monomeren Ringsysteme isoliert.

Von den in der Übersicht 4 enthaltenen Estern einiger Polymethylenglykole mit aliphatischen Dikarbonsäuren sind — soweit Verfasser aus den Arbeiten von Carothers entnehmen konnte — nur die Verbindungen Nr. 5, 6, 7, 8, 9, 13, 18, 19, 20 und 23 einer Molekulardestillation unterworfen worden. Unter ihnen bilden Sebazinsäurepolyäthylenglykolester und Undekandikarbonsäurepolyäthylenglykolester sowohl monomere als auch dimere Depolymerisate. Es sind das 14- bzw. 15- und 28- bzw. 30-gliedrige Ringsysteme. Dodekandikarbonsäurepolyäthylenglykolester (Nr. 7), Brassylsäurepolyäthylenglykolester (Nr. 8) und Tetradekandikarbonsäurepolyäthylenglykolester (Nr. 9) mit 16, 17 und 18 Atomgruppen in der Struktureinheit liefern praktisch nur die dimeren zyklischen Ester, die 32, 34 bzw. 36 Glieder im Ring enthalten. Sebazinsäurepolytrimethylenglykolester (Nr. 13) — 15 Gruppen in der Struktureinheit — und Bernsteinsäurepolydekamethylenglykolester — 16 Gruppen in der Struktureinheit — liefern ebenfalls praktisch nur die dimeren zyklischen Ester mit 30 bzw. 32 Gliedern im Ring. Die Polyester Nr. 18, 19 und 23 depolymerisieren dagegen nur zu den Monomeren; es sind das 14- und 15-gliedrige Ringsysteme von Estern der Oxalsäure mit Dekamethylen- und Undekamethylenglykol sowie des Malonsäureesters des Dekamethylenglykols.

Die Depolymerisation der α-Ester kann häufig praktisch vollständig verlaufen; in anderen Fällen jedoch gelatiniert der Kolbenrückstand, der stets im Zuge der Molekulardestillation zunehmend viskoser wird, plötzlich und nimmt eine Beschaffenheit an, die an vulkanisierten Kautschuk erinnert. Wie dem auch sei: Es bilden sich die den ω-Anhydriden entsprechenden ω-Polyester oder Superpolyester, deren Molekulargewicht das der α-Ester weit übertrifft. Die in der Kälte erstarrten Superpolyester sind wiederum harte, zähe und häufig hornartige Massen, die in Chloroform langsam unter anfänglicher Quellung löslich sind. Die Lösungen sind zum Unterschied von denjenigen der α-Ester hochviskos. Bei höherer Temperatur und im Zustande hinreichenden Fließvermögens können biegsame, geschmeidige und bruchfeste Fäden aus den Superpolyestern gezogen werden.

Wenn beim Fadenziehen kein besonderer Zwang auf das Material ausgeübt wird, ähneln die erhaltenen Fäden vollkommen dem Superpolyester, aus dem sie gebildet wurden. Z. B. sind sie wie dieser trübe, d. h. opak, und auch ihr Schmelzpunkt ist der gleiche geblieben. Wird der Faden jedoch bei seiner Entstehung gleichzeitig einer energischen Streckung unterworfen, so zeigt er weitgehende Veränderungen gegenüber dem Superpolyester. Reißfestigkeit, Biegsamkeit und Geschmeidigkeit haben bedeutend zugenommen; darüber hinaus ist der Faden nunmehr durchscheinend und von hohem Glanz. Wenn man die Masse des opaken Superpolyesters bei gewöhnlicher oder aber etwas erhöhter Temperatur einer Streckung unterwirft, so kann man die Zustandsänderung sehr schön verfolgen. Das Material bildet an seiner Oberfläche eine durchscheinende Zone, die — wenn mit der Verformung genügend lange fortgefahren wird — an Dicke zunimmt und allmählich in das Innere des kompakten Materials hineinwächst, bis sie dieses vollkommen ausfüllt. Während sich das ereignet, ist zwischen dem opaken Inneren des Materials und der äußeren durchscheinenden Zone stets eine scharfe Grenze vorhanden. Der beschriebene Vorgang ist von Carothers als das „Kaltziehen" der Superpolymeren bezeichnet worden, eine Erscheinung, die auch bei anderen Superkondensationspolymeren angetroffen wird und die daher für diese

Klasse von synthetischen Hochmolekularen wohl einzigartig ist. Was bei Verformung des opaken Superpolyesters — also beim Kaltziehen — eingetreten ist, zeigt ein Vergleich seines Röntgenogrammes mit dem eines unter Streckung aus ihm erhaltenen, durchscheinenden Fadens. Das Röntgenogramm des letzteren läßt nämlich eine Textur erkennen, die darauf hindeutet, daß bei der Verformung der Superpolyester eine gewisse Orientierung der Kettenmoleküle parallel der Zugrichtung erfolgt ist. Die opaken Superpolyester sowie die aus ihnen gewonnenen opaken Fäden zeigen dagegen ein gewöhnliches Pulverdiagramm.

Die aus Superpolyestern gewonnenen Fäden haben bereits eine beträchtliche Reißfestigkeit, die die der Naturseide erreicht. Einer ausgedehnten Verwendung der Polyester zur Herstellung vollsynthetischer Fasern steht jedoch ihr allgemein zu niedriger Schmelzpunkt entgegen, ganz davon abgesehen, daß sie empfindlich gegenüber hydrolysierend wirkenden Verbindungen und deren Lösungen sind. Immerhin haben die Eigenschaften der Superpolyester und auch diejenigen der Superpolyanhydride gezeigt, daß Kondensationspolymere unter Umständen zu Fäden verarbeitet werden können, die Reißfestigkeiten besitzen, die bislang noch von keiner anderen künstlichen Faser erreicht wurden.

V. Die Polyamide.

Mit den Polyestern und den Polyanhydriden ist die Chemie der Kondensationspolymeren noch keinesfalls erschöpft. Es gibt noch weitere Möglichkeiten bifunktioneller und bi-bifunktioneller Reaktionen. Genau so wie die Oxysäuren intramolekulare (Laktone) oder intermolekulare Ester zu bilden vermögen und bei der Reaktion von Glykolen mit Dikarbonsäuren zyklische Verbindungen oder lineare Polyester entstehen, erhält man beim Erhitzen von ω-Aminosäuren Laktame oder intermolekulare Polyamide und beim Umsatz von Diaminen mit Dikarbonsäuren entweder zyklische Produkte oder aber gleichfalls Polyamide. Wird z. B. ε-Aminokapronsäure bei höherer Temperatur einer Destillation unterworfen, so erhält man 20—30 Proz. eines Destillats, das aus dem 7gliedrigen zyklischen Laktam besteht (Kaprolaktam). Der im Kolben verbliebene Rest (70—80 Proz.) ist eine wachsartige Substanz vom Sm 212—214°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in heißem Formamid aber löslich ist. Sie ist mikrokristallin und stellt ein höhermolekulares Polyamid vor. Etwa 10 Moleküle der ε-Aminokapronsäure enthält dieser kondensationspolymere Körper. Laktam und Polyamid haben die gleiche analytische Zusammensetzung. Die Adipinsäure bildet — vergleichbar mit der ε-Aminokapronsäure — ein zyklisches 7-gliedriges Anhydrid und einen polymeren Körper. Während aber polymeres und monomeres Adipinsäureanhydrid reversibel ineinander übergehen können, soll es — wenn Verfasser die Ausführungen von Carothers richtig verstanden hat — nicht möglich sein, das 7-gliedrige Kaprolaktam in einen polymeren Körper zu überführen; und es soll auch nicht gelingen, das einmal gebildete Polyamid der ε-Aminokapronsäure bei höherer Temperatur zu depolymerisieren. Diese Beobachtungen von Carothers erscheinen ein wenig fragwürdig und eine Nachprüfung der Verhältnisse wäre sicherlich geboten.

Die δ-Aminovaleriansäure und die γ-Buttersäure (6 bzw. 5 Glieder in der Struktureinheit) ergeben nur die zyklischen Laktame (6- bzw. 5-Ringe), was wiederum in Übereinstimmung mit der von Carothers vertretenen Ansicht ist, daß bifunktionelle Reaktionen nur dann intramolekular verlaufen werden, wenn sich dabei 5- oder 6-Ringe bilden können. Aminosäuren, deren Struktureinheit kleiner als 5 ist, sollten — da 4- und 3-Ringsysteme nicht spannungsfrei sind — wiederum Kondensationspolymere ergeben. Tatsächlich geht Glykokol beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in ein Produkt über, das zur Hauptsache aus Tetraglyzilglyzin besteht,

$$NH_2—CH_2—CO—(NH—CH_2—CO)_3—NH—CH_2—COOH.$$

Geht man von der ε-Aminokapronsäure zu den höheren Homologen der ω-Aminosäuren über, so werden aus ihnen nur noch Kondensationspolymere erhalten. Das entspricht den Erfahrungen, die auch bei der Bildung von Anhydriden und Estern gemacht wurden. Es ergibt sich also, daß man nur dann zu hochmolekularen Polyamiden gelangt, wenn die Struktureinheit der in Frage stehenden Aminosäure mindestens aus 7, besser aber aus mehr als 7 Gliedern besteht. Die kondensationspolymeren Amide haben dann die allgemeine Formel

$$E—(NH—(CH_2)_x—CO)_n—E'$$

(E und E′ = Endgruppen).

Zu Polyamiden kommt man auch beim Umsatz von Diaminen mit Dikarbonsäuren. Die Reaktion ist dann bi-bifunktionell. Im übrigen gelten auch im Falle dieser Art der Bildung von Polyamiden die gleichen Beziehungen zwischen der Länge der Struktureinheit und der Entstehung zyklischer Verbindungen oder aber linearer Kettenmoleküle, wie sie schon wiederholt auseinandergesetzt wurden. Die bi-bifunktionellen Polyamide haben die allgemeine Formel

$$E—(NH—(CH_2)_x—NH—CO—(CH_2)_y—CO)_n—E'.$$

Bei der Herstellung von Polyamiden ist es zweckmäßig, äquivalente Mengen der beiden Reaktionspartner aufeinander einwirken zu lassen, falls man von Diaminen und Dikarbonsäuren ausgeht. Das setzt aber voraus, daß Diamin und Dikarbonsäure von genügender Reinheit sind, so daß sich das berechnete Mengenverhältnis durch Einwaage der Verbindungen genau einstellen läßt. Diese Bedingungen sind aber zuweilen nicht exakt erfüllt; und insonderheit enthalten die Diamine im allgemeinen Verunreinigungen. Daher empfiehlt es sich, vorerst die Diammoniumsalze der Dikarbonsäuren herzustellen, die erfahrungsgemäß stets äquimolekulare Mengen der Reaktionsteilnehmer enthalten. Man bringt zu diesem Zweck gleiche Volumina äquimolekularer Lösungen der betreffenden Diamine und Dikarbonsäuren zusammen. Beim Erwärmen der Lösungen bilden sich die Salze. Sie kristallisieren beim Erkalten der Lösungen aus oder können durch Zusatz eines die Salze nicht lösenden Mittels niedergeschlagen werden. Als geeignete Lösungsmittel für Mischungen von Diaminen und Dikarbonsäuren haben sich Alkohol—Wasser-Gemenge erwiesen. Die Diammoniumsalze sind darin nur schwer löslich, so daß sie auskristallisieren. Es muß darauf geachtet werden, daß im Zuge der präparativen Herstellung der Salze die Temperatur nicht deren Zersetzungspunkt erreicht, wodurch eine vorzeitige Kondensationspolymerisation einsetzen würde. Die

Salzbildung kann auch durch eine potentiometrische Titration kontrolliert werden. Es tritt nämlich ein deutlicher Potentialsprung auf, wenn äquivalente Mengen von Diamin und Dikarbonsäure in Reaktion getreten sind. Durch Einstellen der Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes beim Zusammengeben von Lösungen der Diamine und Dikarbonsäuren erhält man also die für die Salzbildung erforderliche Zusammensetzung. Die fertigen Salze sind dann für die Gewinnung von Polyamiden unmittelbar zu verwenden.

Die Übersicht 5 bringt eine große Anzahl von Polyamiden mit ihren Struktureinheiten. Die Übersicht enthält weiter — soweit Verfasser sie feststellen konnte — die Schmelzpunkte der Diammoniumsalze und diejenigen der im folgenden Absatz zu besprechenden Superpolyamide. Schließlich sind in einigen Fällen die p_H-Werte der Lösungen der Diammoniumsalze angegeben.

Die präparative Darstellung von Polyamiden kann durch Erhitzen der ω-Aminosäuren oder der äquimolekularen Gemenge von Diamin und Dikarbonsäure bzw. deren Diammoniumsalzen auf die jeweils erforderliche Temperatur ausgeführt werden. Die einzuhaltende Temperatur richtet sich etwas nach der Art der zur Reaktion gebrachten Verbindungen. Sie liegt mindestens bei 150° und kann bis 250° gesteigert werden. Die Polyamidbildung kann aber auch — wenn erwünscht — in einem indifferenten Lösungsmittel vorgenommen werden. Als geeignetes Reaktionsmedium hat sich z. B. Phenol erwiesen. Es wird nach Beendigung der Polykondensation durch Destillation im Vakuum von dem entstandenen Polyamid getrennt.

Die erhaltenen Polyamide sind wiederum opake Körper, die aber härter und von weit höherem Schmelzpunkt als die Polyester sind. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich jedoch in Phenolen und in heißem Formamid. Je länger die Struktureinheit der Polyamide ist, um so niedriger liegt ihr Schmelzpunkt, was wiederum damit in Zusammenhang stehen mag, daß die Konzentration der aktiven, die zwischenmolekularen Kräfte ausmachenden Gruppen mit wachsender Struktureinheit kleiner wird. Ähnliche Verhältnisse wurden — wie erinnerlich — auch bei den Polyestern gefunden.

Es ist nun nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von praktischem Interesse, daß man die Polyamide durch weiteres Erhitzen auf Temperaturen um 270° schließlich in Produkte mit weit größeren Molekulargewichten überführen kann. Man erhält dann wiederum Superkondensationspolymere, im vorliegenden Falle Superpolyamide. Hierbei ist es nicht einmal notwendig, eine Molekulardestillation durchzuführen. Vielmehr tritt die Superpolyamidbildung bereits beim Erhitzen der Polyamide in einem gewöhnlichen Vakuum ein. Zur Vermeidung einer Oxydation des Materials, wodurch eine Verfärbung der Masse hervorgerufen wird, leitet man zweckmäßig einen Strom von sauerstoffreiem Stickstoff durch das Reaktionsgut. Dadurch wird gleichzeitig erreicht, daß eine dauernde Durchmischung der Schmelze erfolgt, so daß lokale Überhitzungen vermieden werden.

Im Zuge der weiteren Polymerisation der Amide wird die Schmelze zunehmend viskoser. Es wird schließlich ein Zustand erreicht, bei dem man mittels eines Glasstabes lange, ununterbrochene Fäden aus der Masse ziehen kann, die biegsam, geschmeidig und bereits recht bruchfest sind. In diesem Stadium der langsam erfolgten Bildung extrem hochmolekularer Polyamide wird die Reaktion zweckmäßig unterbrochen; denn bei noch weiter fortgesetztem Erhitzen würden endlich Produkte entstehen, die praktisch nicht mehr verwendbar sind.

Für die technische Herstellung von Superpolyamiden ist es von großer Bedeutung, daß man die Reaktion so führen kann, daß die Bildung zu hochmolekularer und daher unbrauchbarer Produkte vermieden wird. Zu diesem Zweck verwendet man von vornherein einen geringen Überschuß der Dikarbonsäure oder des Diamins bei der Synthese. Dann nämlich verläuft die Reaktion bis zur Einstellung eines genau definierbaren, maximalen Molekularzustandes des Superpolyamids, der sich bei noch so langem Erhitzen nicht mehr weiter ändert, so daß also die Gefahr einer Polykondensation über den Zustand des Superpolyamids hinaus ausgeschaltet wird. Darüber hinaus aber hat man es auf diese Weise in der Hand, die Beschaffenheit der Superpolyamide in gewissen Grenzen zu verändern, indem man den Überschuß der einen oder anderen Komponente variiert. Man stellt also sogenannte „viskositätsstabile" Produkte her, die durch die Viskosität ihrer phenolischen Lösungen bestimmter Konzentration charakterisiert werden können.

Es wurde schon kurz erwähnt, daß man auch aus den Superpolyamiden Fäden ziehen kann. Diese ergeben normalerweise ein Pulverdiagramm. Aber wenn man sie einer energischen Streckung unterwirft, wobei sich zeigt, daß sie sich erheblich dehnen lassen, findet eine Orientierung der linearen Kettenmoleküle statt, was sich an einem ausgeprägten Faserdiagramm der gedehnten Fäden zu erkennen gibt[3]). Die orientierten Fäden sind von hohem Glanz und großer Reißfestigkeit. Sie sind biegsam sowie äußerst geschmeidig und übertreffen hierin die ohne Spannung erzeugten Superpolyamidfäden beträchtlich.

Da die Superpolyamide hohe Schmelzpunkte haben, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht gelöst werden, in ihnen nicht quellen und auch anderen chemischen Agenzien gegenüber äußerst widerstandsfähig sind, werden die aus ihnen herstellbaren, orien-

[3]) Mit der Auswertung röntgenographischer Befunde an kondensationspolymeren Stoffen haben sich unter anderen Fuller bzw. Fuller und Frosch (30, 31, 32) sowie R. Brill (36) beschäftigt.

Es wurde gefunden, daß Dekamethylenoxalat, Dekamethylensukzinat, Dekamethylenglutarat, Dekamethylenadipinat, Dekamethylensuberinat, Dekamethylenazelainat, Polyäthylenadipinat und Polyäthylensuberinat Faserperioden ergeben, die mit einer unter Annahme einer Zickzackstruktur der Kettenmoleküle berechneten Faserperiode in Einklang sind (30, 31, 32). Die Auswertung von Röntgenogrammen hoch orientierter Superpolyamide hat ergeben, daß sich jeweils NH- und CO-Gruppen benachbarter Makromoleküle gegenüber liegen. Die hohe Festigkeit bei — im Verhältnis zu natürlichen Hochpolymeren — relativ niedrigem Molgewicht wird daher auf die Kräfte zurückgeführt, welche die stark polaren NH- und CO-Gruppen aufeinander auszuüben vermögen. Daß diese an Polyamiden gefundenen Verhältnisse auch mit der Struktur natürlicher Eiweißkörper neuerdings in Zusammenhang gebracht werden, sei hier nur erwähnt (36, vgl. auch 53 und 35).

Übersicht 5. Chemie der Polyamide.

Substanzpaare	Struktureinheit	Sm. des Diammoniumsalzes	P_H im Äquivalentepunkt	Sm. der Superpolyamide
Äthylendiamin Sebazinsäure	$-NH(CH_2)_2-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (14)			254
Tetramethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_4-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (12)			278
Tetramethylendiamin Suberinsäure	$-NH-(CH_2)_4-NH-OC-(CH_2)_6-CO-$ (14)			250
Tetramethylendiamin Azelainsäure	$-NH-(CH_2)_4-NH-OC-(CH_2)_7-CO-$ (15)	175 - 176		223
Tetramethylendiamin Sebazinsäure	$-NH-(CH_2)_4-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (16)			239
Tetramethylendiamin Undecandicarbonsäure	$-NH-(CH_2)_4-NH-OC-(CH_2)_9-CO-$ (17)			208
Pentamethylendiamin Malonsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-CH_2-CO-$ (10)			191
Pentamethylendiamin Glutarsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_3-CO-$ (12)			198
Pentamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (13)			223
Pentamethylendiamin Pimelinsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_5-CO-$ (14)			183
Pentamethylendiamin Suberinsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_6-CO-$ (15)			202
Pentamethylendiamin Azelainsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_7-CO-$ (16)			178
Pentamethylendiamin Sebazinsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (17)	129 - 131	7,5	
Pentamethylendiamin Undecandicarbonsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_9-CO-$ (18)			173
Pentamethylendiamin Brassylsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-OC-(CH_2)_{11}-CO-$ (20)			176
Pentamethylendiamin Tetradecandicarbonsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-CO-(CH_2)_{12}-CO-$ (21)			170
Pentamethylendiamin Oktadecandicarbonsäure	$-NH-(CH_2)_5-NH-CO-(CH_2)_{16}-CO-$ (25)			167
Hexamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_6-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (14)	183 - 184	7,6 - 7,63	
Hexamethylendiamin /3-Methyl-Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_6-NH-OC-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CO-$ (14)			216

tierten Fäden wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften und in Anbetracht ihrer hohen Reißfestigkeit, die größer als die der Naturseide sein kann, von erheblicher technischer Bedeutung. Tatsächlich ist die technische Herstellung und Verarbeitung einiger besonders geeigneter Superpolyamide in vollem Gange.

Es ist hier nicht der Ort, die Verfahrenstechnik zu beschreiben, die bei der Gewinnung von Fäden aus Superpolyamiden angewendet wird. Nur das Prinzipielle hierüber sei kurz gestreift. Verarbeitet man das geschmolzene Superpolyamid direkt, so braucht man nur die Oberfläche der Schmelze mit einem Glasstab zu berühren, um einen Faden herauszuziehen. Dieser

Sebacinsäure	2·6 (18)	2·8			180
3-Methylhexamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_3-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (14)		153 - 154		235
Octamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_8-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (16)		164 - 165		197
Octamethylendiamin Sebacinsäure	$-NH-(CH_2)_8-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (20)				229
Decamethylendiamin Oxalsäure	$-NH-(CH_2)_{10}-NH-CO-CO-$ (14)		142 - 143	7,70 - 7,74	
Decamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_{10}-NH-OC-(CH_2)_4-CO-$ (18)				194
Decamethylendiamin Sebacinsäure	$-NH-(CH_2)_{10}-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (22)		192 - 194	7,52	242
Decamethylendiamin Paraphenylendiessigsäure	$-NH-(CH_2)_{10}-NH-OC-CH_2-C_6H_4-CH_2-CO-$ (20)				
Undecamethylendiamin Sebacinsäure	$-NH-(CH_2)_{11}-NH-OC-(CH_2)_8-CO-$ (21)		153 - 155		
Dodecamethylendiamin Adipinsäure	$-NH-(CH_2)_{12}-NH-CO-(CH_2)_4-CO-$ (20)		144 - 145		
Dodecamethylendiamin Sebacinsäure	$-NH-(CH_2)_{12}-NH-CO-(CH_2)_8-CO-$ (24)		157 - 158		
Paraxylylendiamin Sebacinsäure	$-NH-CH_2-C_6H_4-CH_2-NH-CO-(CH_2)_8-CO-$ (18)		210 - 212	7,03	268

kann nun auf eine rotierende Trommel aufgewickelt werden. Auf diese Weise läßt sich die gesamte Masse des Superpolyamids zu einem kontinuierlichen Faden verspinnen. Zur Orientierung läßt man den Faden gleichzeitig über eine zweite Trommel laufen, die sich aber schneller als die erste dreht. Dadurch wird der Faden beim Überlaufen auf die zweite Trommel gedehnt, was eine Orientierung der Makromoleküle zur Folge hat. Je nachdem wie groß der Unterschied der Umdrehungszahlen der Trommeln ist, wird der Faden verschieden stark gestreckt und orientiert. Es lassen sich bei Anwendung dieser Methode prinzipiell Fäden verschiedener dynamometrischer Eigenschaften herstellen. Das hängt davon ab, wie man die Tourenzahlen der Trommeln einstellt. Am zweckmäßigsten ist es, die geschmolzenen Superpolyamide unter hohen Drucken aus Düsen herauszupressen, wobei je nach der Größe der Düsenöffnung auch die Feinheit (Titer) der Fäden variiert werden kann.

Aber nicht nur geschmolzene Superpolyamide können versponnen werden, sondern auch ihre Lösungen in einigen speziellen Mitteln wie Phenolen und niederen Fettsäuren (Ameisensäure) lassen sich zu Fäden verarbeiten. Man preßt die hochviskosen Lösungen unter Druck aus Düsen entweder in geheizte Kammern, so daß das Lösungsmittel verdampfen kann, oder aber in Fällbäder, die das Lösungsmittel aufnehmen, während das Superpolyamid ungelöst bleibt.

Da die bisher erörterten Superpolyamide in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, ist ihre Anwendung in der Kunststofftechnik einigermaßen beschränkt, und besonders dort, wo es auf eine Verarbeitung ihrer Lösungen ankommt, können sie so ohne weiteres nicht eingesetzt werden. Es konnte nun gezeigt werden, daß man die Löslichkeitseigenschaften von Polyamiden weitgehend beeinflussen kann, wenn man bei Aufrechterhaltung des Bindungsprinzips der polyamidbildenden Komponenten gewisse Veränderungen im Aufbau der Struktureinheiten vornimmt. Bereits wenn die Struktureinheit Seitenketten enthält, nimmt die Löslichkeit der Produkte zu. So sind z. B. Polyamide, an deren Aufbau 3-Methylhexamethylendiamin oder β-Methyladipinsäure beteiligt sind, in einer größeren Anzahl von organischen Lösungsmitteln löslich. Weitere Variation in der Löslichkeit der Verbindungen wird dadurch erreicht, daß man die Polyamide aus Diaminen und Dikarbonsäuren zusammensetzt, die eine oder mehrere aliphatische Doppelbindungen enthalten oder aber Heteroatome (Sauerstoff oder Schwefel) als Glieder ihrer Struktureinheit aufweisen. So sind Polyamide aus Fumarsäure bzw. Maleinsäure,

(HOOC—CH=CH—COOH),

oder Azetylendikarbonsäure,

(HOOC—C≡C—COOH),

mit Dekamethylendiamin sowie aus Mukkonsäure,

(HOOC—CH=CH—CH=CH—COOH),

mit Äthylendiamin hergestellt worden, die eine gegenüber anderen Polyamiden gesteigerte Löslichkeit aufweisen. Allerdings sind diese Produkte von harzartigem Charakter und dürften zur Herstellung von

Fäden kaum noch sonderlich geeignet sein. Sie dürften den Polyestern aus Phthalsäure und Polymethylenglykolen vergleichbar sein, deren harzartige Beschaffenheit von Carothers auf einen unregelmäßigen Bau der Kettenmoleküle zurückgeführt wird. Manche der aus ungesättigten Verbindungen gewonnenenen Polyamide werden beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unlöslich, d. h. sie härten. Dieses Verhalten muß wohl mit dem Vorhandensein von Doppelbindungen in den Kettenmolekülen in Zusammenhang gebracht werden. Zur Darstellung von Polyamiden mit Heteroatomen in der Struktureinheit sind folgende Dikarbonsäuren unter anderen geeignet:

$$HOOC—C_6H_4—O—CH_2—COOH,$$
$$HOOC—CH_2—S—S—CH_2—COOH,$$
$$HOOC—C_6H_4—CH_2—S—S—CH_2—C_6H_4—COOH$$

oder

$$m—HOOC—CH_2—O—C_6H_4—O—CH_2—COOH.$$

Schlußbemerkung.

Es würde den Rahmen dieser Übersicht überschreiten, wollte man nun noch auf die vielen chemischen Verbesserungen und die zahlreichen technischen Einzelheiten eingehen, die zwecks Herstellung und Verarbeitung von Polyamiden vorgeschlagen sind. Das ist wohl auch nicht notwendig, wenn man berücksichtigt, daß dieses Gebiet noch in vollem Fluß ist. Wünscht man sich hierüber zu orientieren, dann muß die einschlägige Patentliteratur eingesehen werden[4]); einige Patente, die die Gewinnung und Anwendung der Polyamide zum Ziele haben, sind auch im Schrifttum aufgeführt. Selbstverständlich sind die diesbezüglichen Angaben keineswegs vollständig. Es sei noch erwähnt, daß die Bedeutung der Polyamide nicht nur darin besteht, daß sie zur Fertigung von Fäden geeignet sind. Vielmehr lassen sie sich auch zu Folien, Bändern, Häutchen, Filmen und dergleichen verarbeiten.

Es sei betont, daß die vorliegende Abhandlung vorwiegend beabsichtigte, die chemischen Grundtatsachen zusammenzustellen, die in ihrer konsequenten Weiterführung bis zur Erschließung der so überaus wertvollen Polyamidkunststoffe geführt haben; und Verfasser möchte der Ansicht sein, daß die Untersuchungen über Polyanhydride, Polyester und Polyamide mit aller Eindringlichkeit zeigen, wie die Auswertung der im Zuge einer Grundlagenforschung gewonnenen Erkenntnisse zur Auffindung grundsätzlich neuer Gesichtspunkte wissenschaftlicher und technischer Art führen können.

* * *

Bei der Zusammenstellung und Übersetzung der fast ausschließlich amerikanischen Literatur waren mir Fräulein Dr. L. Steinke und Fräulein Margret Alfeis behilflich. Die zweckmäßige Anordnung der im Text gebrachten Übersichten hat Fräulein Lieselotte Henning ausgeführt. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

[4]) Vgl. z. B. Kolloid-Z. **90**, 379 (1940); Patent-Sammelreferat von I. Steimmig.

Schrifttum.

A. Veröffentlichungen allgemeineren Inhalts von Carothers und Mitarbeitern.

1. W. H. Carothers, Studien über Polymerisation und Ringbildung, I., J. Amer. chem. Soc. **51**, 2548 (1929).
2. W. H. Carothers, G. L. Dorough und F. J. van Natta, Studien über Polymerisation und Ringbildung, X. Die reversible Polymerisation von 6-gliedrigen zyklischen Estern, J. Amer. chem. Soc. **54**, 761 (1932).
3. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XXI. Physikalische Eigenschaften makrozyklischer Ester und Anhydride, J. Amer. chem. Soc. **55**, 5039 (1933).
4. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XX. Stereochemie und Mechanismus bei der Bildung und Stabilität großer Ringe, J. Amer. chem. Soc. **55**, 5043 (1933).

B. Veröffentlichungen von Carothers und Mitarbeitern über Polyanhydride.

5. Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, VI. Adipinsäureanhydrid, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4110 (1930).
6. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, IV. Ein lineares Superpolyanhydrid und ein zyklisches, dimeres Anhydrid aus Sebazinsäure, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1569 (1932).
7. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XIX. Vielgliedrige zyklische Anhydride, J. Amer. chem. Soc. **55**, 5023 (1933).

C. Veröffentlichungen von Carothers und Mitarbeitern über Polyester.

8. W. H. Carothers und J. A. Arvin, Studien über Polymerisation und Ringbildung, II. Polyester, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2560 (1929).
9. W. H. Carothers und F. J. van Natta, Studien über Polymerisation und Ringbildung, III. Glykolester der Kohlensäure, J. Amer. chem. Soc. **52**, 314 (1930).
10. W. H. Carothers und G. L. Dorough, Studien über Polymerisation und Ringbildung, IV. Bernsteinsäureglykolester, J. Amer. chem. Soc. **52**, 711 (1930).
11. W. H. Carothers, J. A. Arvin und G. L. Dorough, Studien über Polymerisation und Ringbildung, V. Glykolester der Oxalsäure, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3292 (1930).
12. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XI. Lineare Superpolyester, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1559 (1932).
13. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XV. Kunstfasern aus synthetischen, linearen Superkondensationspolymeren, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1579 (1932).
14. W. H. Carothers und F. J. van Natta, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XVIII. Polyester aus ω-Oxydekansäure, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933).

15. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XX. Vielgliedrige zyklische Ester, J. Amer. chem. Soc. **55**, 5031 (1933).
16. W. H. Carothers, Alkylenester mehrbasischer Säuren, USAP. 2012267.
17. W. H. Carothers, Alkylenkarbonate und ihre Herstellung, USAP. 1995291.

D. Veröffentlichungen von Carothers und Mitarbeitern über Polyamide.

18. W. H. Carothers und G. J. Berchet, Studien über Polymerisation und Ringbildung, VIII. Amide aus ε-Aminokapronsäure, J. Amer. chem. Soc. **52**, 5289 (1930).
19. W. H. Carothers und Julian W. Hill, Studien über Polymerisation und Ringbildung, XIII. Polyamide und gemischte Polyester-Polyamide, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1566 (1932).
20. W. H. Carothers, Synthetische Fasern, USAP. 2130948.
21. W. H. Carothers, Lineare Kondensationspolymere, USAP. 2071250.
22. W. H. Carothers, Lineare Kondensationspolymere, USAP. 2071253.
23. W. H. Carothers, Salze aus Diaminen und Dikarbonsäuren und die Methode zu ihrer Darstellung, USAP. 2130947.
24. W. H. Carothers, Geformte Gegenstände aus aus polymeren Verbindungen, USAP. 2137235.
25. W. H. Carothers, Polyamide, USAP. 2174619.
26. W. H. Carothers und George D. Graves, Polyamide, USAP. 2163584.

E. Weitere Veröffentlichungen von Carothers und Mitarbeitern über Polymerisation.

27. W. H. Carothers, Julian W. Hill, James E. Kirby und Ralph A. Jacobson, Studien über Polymerisation und Ringbildung, VII. Normale Paraffinkohlenwasserstoffe hohen Molgewichts, Einwirkung von Natrium auf Dekamethylenbromid, J. Amer. chem. Soc. **52**, 5279 (1930).
28. W. H. Carothers, Polymere Stoffe (polymere Sulfone), USAP. 2201884.

F. Weitere Veröffentlichungen und Patente.

29. W. H. Lycan und Roger Adams, Aliphatische ω-Oxysäuren, II. Die Umwandlung von ω-Oxydekansäure zu kettenförmigen intermolekularen Polyestern und zu einem dimeren zyklischen Ester, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3450 (1929).
30. C. S. Fuller und C. F. Frosch, Weitere Untersuchungen der Kettenstruktur von linearen Polyestern, J. physic. Chem. **43**, 323 (1939).
31. C. S. Fuller und C. F. Frosch, Röntgenuntersuchungen von Dekamethylenpolyestern, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2575 (1939).
32. C. S. Fuller, Die Untersuchung von synthetischen linearen Polymeren durch Röntgenstrahlen, Chem. Rev. **26**, 143 (1940).
33. J. Paul Flory, Die Viskosität linearer Polyester. Eine exakte Beziehung zwischen Viskosität und Kettenlänge, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1057 (1940).
34. E. O. Kraemer und W. D. Lansing, Das Molekulargewicht linearer Makromoleküle mittels der Ultrazentrifuge, I. Polymere ω-Oxydekansäure, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4319 (1933).
35. K. Maurer, Die Chemie der Polyester und Polyamide als Grundlage zur Entwicklung neuer Kunst- und Spinnstoffe, Angew. Chem. **54**, 389 (1941).
36. R. Brill, Über die zwischen linearen Kettenmolekülen mit Peptidbindungen wirkenden intermolekularen Kräfte, Naturwiss. **29**, 220 (1941).
37. William Warren Triggs, Die Darstellungen von polymeren Amiden, Brit. P. 474999.
38. William Warren Triggs, Verbesserungen bei der Herstellung von Polyamiden, Brit. P. 495790.
39. William Warren Triggs, Herstellung neuer Verbindungen (Polyamide), Brit. P. 461236.
40. William Warren Triggs, Verbesserung bei der Darstellung von polymeren Amiden, Brit. P. 487734.
41. Willard E. Catlin, Herstellung von geformten Gegenständen aus synthetischen Polymeren, USAP. 2141169.
42. William Edward Hanford, Herstellung von linearpolymeren Thiokarbonsäureamiden, USAP. 2201172.
43. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von harzartigen Polymerisationsprodukten aus Säureamiden, Ital. P. 365246.
44. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Verbesserung der Eigenschaften von Gebilden aus synthetischen linearen Superpolyamiden, Franz. P. 844655.
45. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von harzartigen, höhermolekularen Polymerisationsprodukten von Säureamiden (Superpolyamide aus Diaminen und Dikarbonsäuren), Franz. P. 845691.
46. I. G. Farbenindustrie A. G. (Frankfurt), Herstellung von Polyamidverbindungen, Franz. P. 849348.
47. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Behandlung von Polyamiden mit Dampf, USAP. 2157117.
48. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von Kunstfasern, Filmen und Häutchen aus Superpolyamiden, Franz. P. 48571.
49. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von Kunstfasern, Filmen, Häutchen und anderen Formkörpern aus Superpolyamiden, Franz. P. 48742.
50. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung einer Wollersatzfaser aus synthetischen linearen Superpolymeren, besonders aus Superpolyamiden, Franz. P. 833755.
51. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von Polyamiden, Schweiz. P. 208125, 208127, 208128.
52. E. I. Du Pont De Nemours und Co., Herstellung von Polyamiden, Schweiz. P. 208126.
53. H. Hopff, Über neue thermoplastische Werkstoffe, insbesondere Superpolyamide, Kunststoffe **31**, 220 (1941).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

v. Antropoff, A.-Bonn, **Über die Adsorption der Gase durch aktive Kohle von kleinsten bis zu höchsten Drucken.** (Atti X. Congr. intern. Chim. **2**, 89, 1938.)

Ein wesentlicher Grund für die bisherigen Unklarheiten und Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung besteht darin, daß für die Adsorption meistens verschiedene Begriffe oder Definitionen angewandt werden, je nachdem es sich um theoretische Untersuchungen oder um experimentelle Bestimmungen der Adsorption handelt.

In Gas, dessen Dichte konstant erhalten wird, verdichtet sich das Gas auf einer adsorbierenden Fläche. Den nun meßbaren Überschuß bezeichnet Antropoff als „praktische Adsorption". Bei steigendem Druck nimmt sie zuerst zu. Nach Überschreiten eines Maximums muß sie aber auf 0 sinken, weil der Unterschied zwischen der Dichte des Gases innerhalb und außerhalb des Adsorptionsraumes verschwindet.

Bei theoretischen Untersuchungen betrachtet man dagegen gewöhnlich als adsorbiertes Gas nicht nur dessen Überschuß im Adsorptionsraum, sondern die Gesamtheit aller adsorbierten Moleküle. Antropoff versteht unter „theoretischer Adsorption" die gesamte Gasmenge, welche der Adsorptionsraum, d. h. ein Raum von der Grundfläche der Oberfläche des Adsorbens und der Höhe einer monomolekularen Schicht, enthält. Bei Annahme der nur monomolekularen Schicht muß die Adsorption sich mit steigendem Druck einem konstanten „Sättigungswert" nähern. Der Adsorptionsraum ist hier mit dichtester Kugelpackung erfüllt.

Auf Grund dieser Definition ergibt sich für die praktische Adsorption: Bei steigendem Druck Erreichung eines Maximums, aber keines Sättigungswertes. Dann Sinken bis zu Null. Die durch Extrapolation gewonnenen Werte der Adsorption sind keine Sättigungswerte, sondern nur jene Maxima. Mit steigender Temperatur sinken diese Maxima. Die Maxima der praktischen Adsorption stellen immer nur Bruchteile der Sättigungswerte dar. Die Annahme, daß bei Sättigung nur ein Teil der Oberfläche des Adsorbens von adsorbierten Molekülen bedeckt sei, wird dadurch hinfällig.

Diese Aussagen werden überprüft durch Adsorption von Stickstoff, Argon und Krypton an aktive Kohle bei Temperaturen zwischen — 79° und 200° C und bis zu 200 at Druck. Bei Stickstoff ergeben sich gute Übereinstimmungen. Abweichungen bei Argon und Krypton bedürfen noch der Aufklärung.

R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Armi, E. L.-Pasadena, **Elektrische Leitfähigkeit und Kristallisationserscheinungen in bei tiefen Temperaturen niedergeschlagenen dünnen Schichten.** (Physic. Rev. [2] **60**, 162, 1941.)

Bei Temperaturen bis hinunter zu 14° K. im Vakuum aufgedampfte Pb-Schichten zeigten von 8 Å Dicke an Leitfähigkeit. [Vorher war der Film nicht geschlossen.] Diese stieg rasch mit Vermehrung der Dicke. Bei Erwärmung der dünnen Schichten über 100° K. verminderte sich und verschwand schließlich die Leitfähigkeit, weil jetzt der geschlossene Film zu kleinen, voneinander getrennten Kristalliten zusammentrat. R. E. Lg.

Walter, B.-Hamburg, **Über die Zerstreuung der Elektrizität in einer abgeschlossenen Luftmenge.. I, II, III.** (Ann. Physik [5] **37**, 326; **38**, 232, 1940; **40**, 154, 1941.)

Das von H. Geitel (1900) vermutete Zunehmen des Zerstreuungsvermögens einer eingeschlossenen Luftmenge für Elektrizität hat in Wirklichkeit nichts mit der Luft zu tun. Es geht vielmehr ein Teil des ursprünglich auf der Glasoberfläche adsorbierten Wasserdampfs der Luft auf die den Zerstreuungskörper isolierende Substanz über und verkleinert dadurch deren Isolationsvermögen. Natur- und Preßbernstein verhalten sich dabei nicht verschieden. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

de Bruijn, jr., J. A.-Delft, **Über die Löslichkeit des roten Merkurijodids.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 309, 1941.)

Die Angaben im Schrifttum schwanken sehr. Zur Bestimmung wurde die gesättigte Lösung mit Na_2S-Lösung versetzt und die entstehende kolloide HgS-Lösung kolorimetrisch mit einer solchen verglichen, die auf gleiche Weise aus $HgCl_2$-Lösung bekannter Konzentration hergestellt worden war. Es wird allerdings zugegeben, daß dieses zeitabhängig ist, da die Teilchen sich allmählich vergrößern. — Bei 25° C lösen sich 44 mg im Liter. R. E. Lg.

Moeller, Th., und F. C. Krauskopf, **Eine Untersuchung über einige Eigenschaften von wässerigen Lanthanhydroxyd-Solen.** (J. physic. Chemistry **43**, 363, 1939.)

Von den verschiedenen Verfahren, die zur Herstellung dieses Sols empfohlen worden sind, wird hier das von Böhm (1923) bevorzugt: Peptisation von kochender Lanthanhydroxyd-Suspension mit verdünnter Salzsäure. Der Niederschlag muß dabei frisch sein, weil er durch Altern bald seine Peptisierbarkeit verliert. Das zum Dialysieren benutzte Wasser muß frei von CO_2 sein. Denn sonst entstehen unlösliche Niederschläge. R. E. Lg.

Moeller, Th., **Wässeriges Lanthanhydroxyd als ein emulgierendes Mittel.** (J. physic. Chem. **44**, 261, 1940.)

Nach den Erfahrungen von Reinders (1913) mit anderen Metallhydroxyden war diese Wirkung zu erwarten. Es gelingen damit Öl-in-Wasseremulsionen, deren disperse Phase Benzol, Toluol, Xylol, Kerosin, Terpentin ist, nicht aber solche mit Äther, Isoamylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform. R. E. Lg.

Droyer, F. P., **Die Adsorption von Diazo-Verbindungen auf Kadmium- und Magnesiumhydroxyden. I, II.** (Austral. Chem. Inst. J. Proc. **5**, 32 u. 97, 1938.)

Wird Kadmiumhydroxyd in alkalischen Lösungen von Diazoaminoazo-Verbindungen gefällt, so nehmen

die Niederschläge charakteristische Färbungen an, welche zu einer mikroanalytischen Bestimmung des Cd benutzt werden können. Die entsprechenden Diazoamino-Verbindungen zeigen diese Adsorption nicht. Da beide Verbindungsarten sich gewöhnlich gegenseitig verunreinigen, kann man die Unterschiede in der Adsorption auf Kadmiumhydroxyd zur Reinigung benutzen. R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Frondel, C., W. H. Newhouse und R. F. Jarrell, **Räumliche Anordnung geringer Mengen fremder Elemente in Einkristallen.** (Amer. Mineralogist **26**, 197, 1941.)

Beim Bleiglanz folgt auf ein anfängliches Agarmes oktaedrisches Wachstum ein Wachstum von Ag-reicheren Würfelflächen, die Banden oder Segmente auf den Oktaederflächen bilden. Auch an Kalzit-Einkristallen kann man ähnliche Verteilung finden. Viele andere Spurenelemente verteilen sich dagegen gleichmäßig. R. E. Lg.

Weigelt, J.-Halle a. S., **Die Photographie im Dienste der paläohistologischen Untersuchungen der Geiseltalfunde.** (Z. angew. Photogr. **3**, 89, 1941.)

Die größte Hilfe bei der Bergung der meist sehr bröckligen Tierüberreste in dieser Braunkohle brachte das 1930 von E. Voigt zur Konservierung von Bodenprofilen ausgearbeitete Verfahren. Die Schicht wird oberflächlich mit einem azetonhaltigen Lack getränkt und diese Lackschicht nach dem Trocknen mit den eingeschlossenen Resten als Film abgehoben. So konnten in gut erhaltenen Froschhäuten aus präquarternären Schichten die Zellkerne usw. nachgewiesen werden. In Eidechsen fand man die roten Blutkörperchen, in andern Geweben Bakterien. Hier hat ein kolloidchemisches Verfahren die Entstehung eines ganz neuartigen Museums ermöglicht. R. E. Lg.

Rivière, A., **Über die Bildung der Phosphate von Kalksedimenten.** (C. R. Acad. Sci. **213**, 74, 1941.)

Ein Beispiel für die Bedeutung von Lebewesen für die Bildung von Lagerstätten: Ein höherer Planktongehalt vermindert den Absatz von anorganischem Phosphat aus dem Meer erheblich, da die Hauptmenge des P von den Lebewesen in organische Bindung gebracht wird. Gehen die Organismen in abgeschlossenen Meeresteilen massenhaft zugrunde, so können aerobe Bakterien den organischen Anteil durch Oxydation zerstören und so anorganisches Phosphat zum Absatz bringen. Anaerobe Bakterien können dagegen Petroleumlagerstätten schaffen. R. E. Lg.

Graham, E. R., **Wirksamkeit des sauren Tons bei der chemischen Verwitterung.** (J. Geology **49**, 392, 1941.)

Elektrodialytisch gereinigter kolloider Ton gab in einer Suspension von 4 Proz. ein $p_H = 3{,}3$. Wurde er 107 Tage in Berührung mit Anorthit gelassen, der auf 50 bis 5 μ zerkleinert war, so stieg das p_H auf 5,7, weil 3,4 Proz. des gesamten Ca aus dem Anorthit herausgelöst worden war. Hornblende und Augit verloren bei gleicher Behandlung weniger Ca. Mikroklin, Biothit und Quarz änderten das p_H nicht. R. E. Lg.

Eitel, W.-Dahlem, **Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente.** (Angew. Chem. **54**, 185, 1941.)

Die Hydratationserscheinungen beim Abbilden sind noch nicht klar zu übersehen. Die Lichtmikroskopie kann da nicht recht weiter wegen der Kleinheit der Teilchen. Man wird das Gesamtphänomen der Erhärtung nicht verstehen können, so lange nicht die Reaktionen der einfachen Bestandteile des Klinkers mit Wasser bekannt sind. Hier wird die Elektronenmikroskopie große Erfolge haben. Derartige Befunde an der Hydrolyse des Trikalziumsilikates und der Kalkaluminate lassen vermuten, daß überhaupt keine amorphen, sondern nur kristallisierte Gebilde auftreten, wenn auch die ersten Keime sehr geringe Korngröße haben.

Die Elektronenmikroskopie enthüllte bisher einiges über die Adsorption von (schweren) Kationen, wie Ba und La, z. B. an feinkörnige Tone. Sie geben gewissermaßen eine „Anfärbung", indem sie die Elektronenstreuung verstärken, wodurch die Lichter und Schatten des Bildes verstärkt werden. Hier läßt sich allerdings die Bildung von Kristalliten noch nicht erkennen. Auch bleiben in gemengten Gelniederschlägen SiO_2 und Al_2O_3 reaktionslos nebeneinander liegen. Alle Beobachtungen der Zementforschung sprechen auch dafür, daß wohlkristallisierte Verbindungen wie Kalksilikathydrate nicht durch Alterung der gelförmigen Adsorpte entstehen, sondern durch Hydrothermalsynthese. R. E. Lg.

Glemser, O.-Aachen, **Zur Bindung des Wassers in Zeolithen.** (Naturwiss. **29**, 769, 1941.)

Zeolithisch gebundenes Wasser darf man nicht einfach gleichsetzen mit freibeweglichem. Bei zwei Heulanditen wurden zwei Moleküle, bei einem Chabasit ein Molekül Wasser als beweglich gefunden. Bei zwei Natrolithen wurde das gesamte Wasser als ortsfest gefunden. In anderen ist aber die freie Beweglichkeit vorhanden.

Der kontinuierliche Verlauf der isothermen Entwässerung ähnelt dem vieler Oxydhydrate, bei denen man (nach Hüttig) eine osmotische Bindung bzw. freie Beweglichkeit des Wassers annehmen mußte. Solches bewegliches Wasser läßt sich auch dielektrisch nachweisen.

Was bis jetzt von der Struktur festgestellt werden konnte, spricht für die Schwammstruktur. Denn der Aufbau ist sperrig. W. H. Taylor (1933) fand das Gitter des Natroliths durchzogen von kanalartigen Hohlräumen, in denen sich die Alkaliionen und die Wassermoleküle befinden. Beide haben bestimmte Plätze. Diese gesetzmäßig angeordneten Hohlräume begünstigen die Diffusion des Wassers. R. E. Lg.

Dunn, J. A., **Bildung des gebänderten Hämatiterzes in Indien.** (Econ. Geol. **36**, 355, 1941.)

Den Theorien ihrer Entstehung durch rhythmische Fällung oder durch Mikroorganismen setzt Dunn eine durch Sedimentierung feiner Tuffe gegenüber. Gleichzeitig mit dem Absatz sei Verkieselung erfolgt. R. E. Lg.

Sanderson, J. A., **Die Aufhellung (attenuation) von Nebel durch infrarotes Licht.** (Physic. Rev. [2] **57**, 1060, 1940.)

Infrarot von 1 bis 12 μ Wellenlänge dringt ziemlich gleichmäßig durch natürliche Nebel von 0,6 bis 2 km Sichtweite. Eine Bestätigung der älteren Erfahrung, daß die Verwendung zu langer Wellenlängen bei Nebel kaum Vorteile bietet. Fallender Schnee streut alle Wellenlängen gleichmäßig. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Reif, G., und H. J. Steinbeck-Reichsgesundheitsamt, **Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Milch.** (Z. Unters. Lebensm. **76**, 538, 1938.)

Wie gegenüber Obstsäften (ebenda **73**, 431, 1937) zeigt auch gegenüber Milch das eloxierte Al die größte Widerstandsfähigkeit. Während durch Obstsäfte die Al-Legierungen wesentlich stärker angegriffen worden waren als Rein-Al, fällt dieser Unterschied bei Milch fast weg. R. E. Lg.

Bastien, P., **Einfluß der Verformung auf die Diffusion des atomaren Wasserstoffs in besonders weichem Stahl.** (C. R. Acad. Sci. **212**, 788, 1941.)

Die Diffusion des durch Säurebeize entstehenden atomaren Wasserstoffs wird durch die bei Kaltverformung entstehenden Gitterstörungen sehr erleichtert. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schulz, H.-Wetzlar, **Über den Poliervorgang beim Glase.** (Glastechn. Ber. **18**, 158, 1940.)

Die beim Schleifen entstandenen Risse werden bei der Fließwirkung des Polierens meist nur oberflächlich zugedeckt. Durch Anätzen mit Säuren können die tieferen Teile der Risse wieder bloßgelegt und der mikroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht werden. R. E. Lg.

Smakula, A.-Jena, **Über die Reflexionsverminderung an Grenzflächen zwischen durchsichtigen Körpern.** (Glastechn. Ber. **19**, 377, 1941.)

Zusammenfassender Bericht über diese 1886 von Rayleigh gefundene Verbesserung optischer Gläser. Der durch Anätzung der Glasoberfläche erzielte Film hat größere Widerstandsfähigkeit als der Aufdampffilm. Jedoch kann die Widerstandsfähigkeit des letzteren genügend sein. Durch Aufdampfen lassen sich noch leistungsfähigere Mehrschichtfilme erzeugen. Die chemisch gebildeten Filme sind meist inhomogen, weil das Lösemittel mit zunehmender Schichtdicke immer schwerer bis zum unveränderten Glas durchdringen kann. (Chem. Fabrik **14**, 439, 1941 weist auf ein amerikanisches Verfahren hin: Behandlung mit gasförmigem HF, wodurch eine leicht lila gefärbte durchsichtige Schicht entsteht.) R. E. Lg.

Smith, P. L., und N. W. Taylor, **Diffusion von Helium durch verschiedene Gläser.** (J. Amer. ceram. Soc. **23**, 139, 1940.)

Die Diffusionsgeschwindigkeit sinkt mit steigendem Gehalt der Gläser an basischen Bestandteilen, wahrscheinlich infolge der dichteren Packung. R. E. Lg.

Jones, F. L., und H. J. Homer, **Chemische Verfahren zur Erhöhung der Transparenz von Glasoberflächen.** (J. opt. Soc. Amer. **31**, 34, 1941.)

Mit 1 Proz. HNO_3 werden aus der polierten Oberfläche des optischen Glases (mit Ausnahme von Kronglas) die höher lichtbrechenden Oxyde bis auf etwa ein Viertel der Lichtwellenlänge herausgelöst. Die hinterbleibende dünne SiO_2-Schicht ist sehr widerstandsfähig. Aufdampfen von noch weniger brechenden Stoffen gibt allerdings noch größere Transparenz. R. E. Lg.

Singer, F., **Polieren von Kratzern in Glasuren.** (Trans. Brit. ceram. Soc. **38**, 513, 1939.)

Den durch oberflächliches Fließen bedingten Anteil der Politur können auch Pulver von geringer Härte bewirken, wenn nur ihr Schmelzpunkt hoch ist. Dieser ist 1700° C bei Agalmatolit, das polierend wirkt, obgleich seine Härte nur = 1 nach Mohr ist. R. E. Lg.

d) Photographie.

Schiel, M., **Physikalische Entwicklung.** (Photographie f. Alle **37**, 322, 1941.)

Zur Verhinderung der Abschwächung des latenten Bildes wird das Fixierbad mit etwas Ammoniak versetzt. Gutes Auswässern nicht über eine Stunde. 30 Minuten langes Entwickeln in einer frisch angesetzten Mischung von 150 ccm einer Lösung von 75 g $AgNO_3$ und 180 g Na_2SO_3 in 1000 ccm Wasser mit 30 ccm einer Lösung von 20 g Na_2SO_3 und 20 g Metol in 1000 ccm Wasser. R. E. Lg.

Webb, J. H., **Theorie der Bildung des photographischen latenten Bildes.** (J. appl. Physics **11**, 18, 1940.)

Die Primärreaktion ist nach Fajans die Befreiung eines Elektrons aus dem Br^- des Ag^+Br^-. Die Deutung der Entionisierung eines Ag-Ions durch dieses Elektron ist nicht so einfach geblieben, wie sie zuerst gewesen war. — [Die Bodenstein-Schwierigkeit ist erst nachher aufgetaucht.] Die Möglichkeit des Freiwerdens eines Elektrons durch ein Elektron ist überall im Gitter vorhanden. Keime aus metallischem Ag sieht man aber nur dort auftreten, wo Vorkeime von Ag_2 oder Ag_2S im Gitter eingelagert waren.

In der Theorie von R. W. Gurney und N. F. Mott (Proc. Roy. Soc. London A **164**, 151, 1938) wird das Verhalten des Elektrons und des freigewordenen Ag^+ viel stärker voneinander getrennt als in früheren Theorien: Das Elektron ist natürlich viel beweglicher als das Ag^+. Das Elektron begibt sich zu den Ag_2- oder Ag_2S-Vorkeimen und ladet diese negativ auf. Diese ziehen nun das Ag^+ an.

Wird die Belichtung bei —186° C vorgenommen, so ist die Beweglichkeit des Ag^+ so abgeschwächt, daß es zu Rückbildungen zu AgBr beim Zusammenstoß mit Br kommt. Das bedeutet eine erhebliche Abschwächung des latenten Bildes beim Arbeiten bei tiefer Temperatur (obgleich der Primäreffekt dadurch kaum beeinflußt wird). Teilt man die Lichtmenge in drei Teile und läßt man auf die Belichtung bei tiefer Temperatur eine kurze Erwärmung auf +20° C folgen, ermöglicht letztere die Wanderung des Ag^+ derartig, daß das latente Bild nicht viel schwächer ist als das mit der gleichen Lichtmenge bei +20° C erzielte. R. E. Lg.

Baltzer, O. J., und J. E. Nafe, **Photographische Umkehr mit Röntgenstrahlen.** (Physic. Rev. [2] **57**, 1048, 1940.)

Im Anschluß an die Gurney-Mott-Theorie soll die Solarisation dadurch zustande kommen, daß sich die langsam werdenden Ag-Ionen auf den Vorkeimen zu AgBr rekombinieren und daß dieses AgBr eine isolierende Schutzhaut auf dem Keim bildet, welche vor dem Angriff des Entwicklers schützt. Entfernung der AgBr-Haut müßte dann normale Entwicklung ermöglichen. Hierfür soll der Versuch sprechen, bei dem eine mit Röntgenstrahlen stark überbelichtete AgBr-Schicht dann keine Aufhellung durch Solarisation mehr zeigt, wenn vor der Entwicklung ein schwaches Fixierbad kurz eingewirkt hatte. [Die Kennzeichnung der Solarisation als ein Entwicklungsphänomen ist in früheren Jahrzehnten wiederholt versucht worden. Ref.] R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Reumuth, H.-Höchst, I. G., **Mikro-Anatomie der Wolle. I.** (Melliands Textilber. **23**, 1, 1942.)

Die als Stockflecke gefürchteten Schädigungen der Wolle durch Bakterienenzyme geben hier einen sehr willkommenen Aufschluß über den inneren Aufbau des Wollhaars. Denn durch Wegnahme der Kitt- und Leimsubstanzen werden die sich gut erhaltenden strukturierten Faserbestandteile, wie Fibrillen und Schuppen, isoliert und so der lichtmikroskopischen oder elektronenmikroskopischen Untersuchung leichter zugänglich. Der fibrillös vernetzte Feinbau der Wolle ist dem von Pflanzenfasern sehr ähnlich. Auch die Aufsplitterungen der Enden der Fibrillen in Fransen oder der ganzen Fibrillen in Subfibrillen ist nachweisbar. R. E. Lg.

Jaumann, A., **Das Verhalten von Wassertropfen auf Gewebeoberflächen.** (Jentgen's Kunstseide u. Zellwolle **23**, 304, 1941.)

Einige vollendete Aufnahmen von H. Reumuth (IG.-Höchst) zeigen das sehr verschiedene Verhalten von gleich großen, ruhig auf verschiedene Gewebe aufgesetzten Wassertropfen. Ein für die Praxis wichtiges Verhalten der Gewebe kann dadurch gekennzeichnet werden. Auf Reinwolle bleiben die Tropfen sehr lange in Eiform stehen. Bei Mischung mit Zellwolle ziehen sie in einer Minute fast ganz ein. Ebenso verhält sich Reißwolle, die durch alkalische Vorbehandlung ihren Fettanteil verloren hat. Hydrophobisierung mit Ramasit schafft starke Wasserabstoßung. Angefeuchtetes Gewebe saugt den Tropfen viel rascher ein als trockenes. Denn bei letzterem ist durch den Kontakt mit Luft die Oberflächenspannung des Wassers höher. Gewisse Zellwollen wie Vistralan, sind an sich wasserabstoßend, brauchen demnach keine Veredlung.

Die Durchlässigkeit für Dampf und Luftfeuchtigkeit wird durch dichtes, stark gepreßtes Gewebe erschwert. Auch das Aufquellen der Fasern drückt sie dicht zusammen, macht den Stoff steif und erschwert den Durchgang. Beim Hydrophobisieren werden dagegen die Poren nicht geschlossen. Luft und Wasserdampf gehen hindurch. R. E. Lg.

Meyer, K. H., und A. J. A. van der Wyk-Genf, **Über den Feinbau der Zellulosefaser.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 353, 1941.)

Die von W. Farr (1934) und W. Seifriz (1936) gefundenen Fibrillen von mehreren μ Länge und 100 bis 300 mμ Dicke müssen noch als zusammengesetzt aufgefaßt werden. Es spricht manches dafür, daß die von H. Ruska (1940) und D. Beischer (1940) mit der Elektronenoptik festgestellten Teilchen von 5 bis 10 mμ Dicke die Einheiten darstellen, in welche die Faser unterteilt ist.

Das hier gegebene Schema der Orientierungen innerhalb der nativen Zellulosefaser unterscheidet sich trotz seiner grundsätzlichen Ähnlichkeit mit dem von Kratky oder Frey-Wyssling hauptsächlich dadurch, daß die Fransen ebenfalls parallel liegen. Nur ist ihr Abstand etwas größer als in jenen Bezirken, welche nach den anderen Auffassungen als Kristallbereiche angesehen werden. Meyer nimmt aber auch bei diesen noch kein „Einschnappen" ins Raumgitter an. Die durch die Lockerstelle bedingte Sperrigkeit des Gesamtsystems erlaube nicht, daß die starken Anziehungskräfte benachbarter Hydroxylgruppen sich voll auswirkten. R. E. Lg.

Schöberl, A.-Würzburg, **Neues von der Reaktionsfähigkeit der Schafwolle.** (Klepzigs Textil-Z. **45**, 41, 1942.)

Die Schuppen-, Rinden- und Markschicht des Wollhaares scheint aus verschiedenen Keratinen aufgebaut zu sein. In ihnen schwankt der Gehalt an S, der fast vollständig in den (mit den anderen Aminosäuren verknüpften) Resten des Zystins (in SS-Bindung) vorliegt. Die meisten Zustandsänderungen der Wolle lassen sich wahrscheinlich auf hydrolytische Aufsprengung der SS-Bindungen zurückführen.

Eintägige Behandlung mit heißem Wasser verminderte den Zystingehalt von 11,5 Proz. auf 8 Proz. Dabei hatte der Gesamt-S nur 0,25 Proz. abgenommen. Die Natur des veränderten S ist noch nicht erforscht. Mit dem Zystingehalt sinkt Festigkeit und Dehnung der Faser.

Bei den von H. Reumuth ausgeführten mikroskopischen Untersuchungen über die durch Ammoniak herbeigeführten Faserschädigungen zeigten sich neben starker Zersplitterung auch solche Anteile, welche das Aussehen von „verleimten" Hautteilen hatten und den Zutritt von Färbemitteln erschwerten. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Rüdiger, W.-Greifswald, **Der Bau verholzter Membranen und ihr Verhalten in flüssigem Fluorwasserstoff.** (Papierfabrikant **38**, 9, 1940.)

Wasserfreier HF wirkt, wie K. Fredenhagen (Angew. Chem. **46**, 113, 1933) gefunden hatte, als Lösemittel (nicht durch Säurewirkung!) für die Zellulose und die anderen Kohlehydrate, während das Lignin bei genügender Abkühlung (— 10° C bei Kiefernholz, — 65° C bei Buchenholz) verhindert wird, teilweise in kolloide Lösung überzugehen. So lassen sich durch HF-Behandlung von vorher von Harzen und Wasser befreiten Holzstücken Mikrotomschnitte gewinnen, an welchen sich das am Ursprungsort verbliebene Lignin der Membranen und Mittellamellen mikroskopisch untersuchen läßt. Gewisse Verquellungen des Lignins sind hierbei allerdings nicht zu vermeiden, so daß die Reste der Lumina der Tracheiden oft erst bei stärkerer Vergrößerung zu finden sind. R. E. Lg.

Seki, M., **Zur Theorie der histologischen Silberschwärzung. I, II.** (Z. Zellforschg Abt. A **30**, 529 u. 548, 1940.)

I. Anlaß zur Ag-Keim-Bildung aus angesäuerter $AgNO_3$-Lösung geben ein Gehalt der Gewebe an Askorbinsäure, Adrenalin, Glutathion und Keratin. Bei der leichter reduzierbaren ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung wirken so auch Granula in den Retikuloendothelien, eosine Granula, Plastosomen, Melanin, Lipofuszin. Nebenbei gebildete AgCl oder Phosphat können durch nachfolgende Belichtung zu Keimen werden. — Durch Hydrochinon usw. geschafftes naszierendes Ag schafft Anlagerung von weiterem Ag an diese Keime.

Bei der Gliafärbung nach Cajal ist die Lipoidlöslichkeit des $HgCl_2$ wahrscheinlich von Bedeutung. Es wird durch Zellanteile zu Hg_2Cl_2 reduziert und dadurch wird dann $AuCl_3$ reduziert. Armut an Schutzkolloiden fördert die Versilberungen.

II. Bei der Neurofibrillendarstellung ist die Verwendung nichtwässeriger Fixiermittel empfehlenswert. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Polyzyklische Systeme. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 2. Herausgegeben von H. Bredereck und E. Müller.) Von Dr.-Ing. E. Clar. Gr. 8°. XVI, 324 S., mit 58 Abbildungen. (Berlin 1941, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 36.—.

Es ist sehr zu begrüßen, daß H. Bredereck und E. Müller eine Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen" herausgeben; denn während in der deutschen chemischen Literatur eine größere Anzahl von Lehrbüchern über die verschiedenen Hauptdisziplinen der Chemie vorhanden ist, empfindet man einen deutlichen Mangel an monographischen Darstellungen, die über Spezialgebiete zusammenfassend berichten; und gerade in der organischen Chemie mit ihrer stofflichen Fülle ist das Fehlen derartiger Monographien besonders fühlbar.

Hat Eugen Müller mit dem 1. Band „Neuere Anschauungen der organischen Chemie" seine Sammlung bereits bestens eingeführt, so muß man nunmehr sagen, daß der 2. Band „Aromatische Kohlenwasserstoffe" sich würdig neben den ersten stellt. Von E. Clar, der selber durch seine zahlreichen Veröffentlichungen über polyzyklische Systeme gut bekannt ist und daher auch als ein ausgezeichneter Kenner der Materie angesehen werden darf, geschrieben, ist das vorliegende Buch als eine wertvolle Bereicherung unserer organisch-chemischen Literatur zu betrachten. Es wird auch schon deswegen begrüßt werden, weil einige polyzyklische Verbindungen sich als Krebserreger erwiesen haben, so daß die Chemie der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Rahmen der Untersuchungen auf dem Gebiete der Geschwulstforschung steigendes Interesse beansprucht. So hat denn E. Clar — um es gleich hervorzuheben — in einem etwa 10 Seiten umfassenden Kapitel die kanzerogenen Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt. Dieser Abschnitt gibt trotz seiner Kürze einen vollständigen und klaren Überblick über den wesentlichen Stand der Krebsforschung, die erzielten Ergebnisse und die dort herrschenden Probleme.

Das Buch zerfällt in zwei große Hauptteile. Der erste, allgemeine Teil, führt, von einfachen Grundtatsachen ausgehend, alsbald in die modernen Anschauungen über die Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe ein. Einen besonders breiten Raum nehmen die Erörterungen über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe bei polyzyklischen Systemen ein. In überaus klarer Darstellungsweise wird entwickelt, welche Beziehungen zwischen dem Absorptionsspektrum polyzyklischer Verbindungen und dem Anellierungseffekt bestehen; und ferner wird gezeigt, wie man die Absorptionsspektren zur Ermittlung der Konstitution und insonderheit zur Bestimmung der Stellung der Ringe zueinander in einem polyzyklischen System heranziehen kann. Die Schilderungen zeigen mit aller Eindringlichkeit welch wertvolle Dienste die optischen Methoden in der organischen Chemie zu leisten vermögen.

Eine kurze Aufzählung der einzelnen Abschnitte dieses allgemeinen Teils mag seinen Inhalt charakterisieren: Auf ein kürzeres Kapitel, das sich mit der Nomenklatur aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigt, folgt ein 6 Unterabschnitte enthaltender Teil, in dem die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt werden. Die Unterabschnitte beschäftigen sich mit Konstitution und Reaktivität (Halogenierung, Nitrierung, Hydrierung usw., Addition von Maleinsäureanhydrid und Chinon, Photooxyde, Addition von Natrium, Keton-Enol-Tautomerie bei Phenolen, Chinone und Reaktivität), Konstitution und Farbe, mit dem Anellierungsverfahren zur Untersuchung der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe (der Anellierungseffekt, schematische Darstellung des Anellierungseffektes, der Einfluß der angularen Anellierung auf die p-Form und o-Form, zu o-Formen des Pyrens führende Anellierungen, Verwendung des Anellierungsverfahrens zur Ermittlung der Konstitution, andere Formen bei Kohlenwasserstoffen mit dichterer Verschmelzung der Ringe — Pyren, Perylen und Peropyren —, Berechnung der Potentiale der Chinone aus den Ordnungszahlen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe nach dem Anellierungsverfahren), mit Konstitution und magnetischen Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe, mit der Deutung des Anellierungseffektes und mit der Frage der Stabilisierung von Kékulé-Formen. Es folgt ein Kapitel, in dem eine quantenmechanische Behandlung der aromatischen Kohlenstoffbindung vorgenommen wird. Es werden die verschiedenen Deutungen gegeben und in einem anschließenden Kapitel die einzelnen Theorien kritisch beleuchtet, wobei der Verfasser zu der Ansicht neigt, daß alle Erkenntnisse durch eine einzige Benzolformel nicht zum Ausdruck gebracht werden können. Der allgemeine Teil enthält ferner das bereits erwähnte Kapitel über die kanzerogenen Eigenschaften aromatischer Kohlenwasserstoffe und schließt mit einem präparativen Abschnitt, in dem die generellen Methoden zur Synthese polyzyklischer Verbindungen erörtert werden (Zinkstaubdestillation, Zinkstaubschmelze, Dehydrierungen, Pyrokondensationen und Dehydrierungen, Pyrolysen o-methylierter aromatischer Ketone, Ringschlüsse und Dehydrierungen durch Aluminiumchlorid, Synthesen mit Phthalanhydrid, Synthesen mit Bernsteinsäureanhydrid, Ringschlüsse von Stilbenderivaten und Verarbeitung von Steinkohlenteer).

Auf den allgemeinen folgt der besondere Teil, in dem die verschiedenen polyzyklischen Verbindungen besprochen werden. Soweit bekannt, sind für die einzelnen Kohlenwasserstoffe jeweils die Absorptionsspektren, die im übrigen praktisch ausnahmslos vom Verf. und seinen Mitarbeitern gemessen wurden, mitgeteilt. Eine große Fülle von Einzeltatsachen ist in den einzelnen Abschnitten über aromatische Kohlenwasserstoffe zusammengetragen.

Im Anhang des Buches findet man eine umfangreiche Aufzählung von Patentschriften, was sehr zu begrüßen ist.

Alles in allem muß man das Buch als eine außerordentlich sorgfältige und gründliche Arbeit bezeichnen. Der allgemeine Teil gefällt durch die flüssige Art der Darstellung, durch den modernen Stand, durch die kritisch abwägende Schilderung und Entwicklung der verschiedenen theoretischen Vorstellungen sowie dadurch, daß stets das Wesentliche klar herausgestellt wird.

Das Buch wird sich ohne Zweifel gut einführen, und man kann wünschen, daß es eine weite Verbreitung erfahren möge. W. Scheele (Celle).

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Band II, Abschnitt III. C. C. Weygand: Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle. 192 Seiten, mit 20 Abbildungen im Text. (Leipzig 1941, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis geh. RM 22.—.

C. Weygand berichtet über Gegenstände, die sich vorzugsweise morphologischer Betrachtungsweise darbieten, wie isotrope und kristalline Flüssigkeiten, Kristallbildung, Polymorphie, Verwandtschaftsproblem u. a. m. in ausgezeichneter, ausführlicher und alles Wesentliche erschöpfend behandelnder Darstellung. Überall spürt man, daß ein experimentell erfahrener, kritisch abwägender Gelehrter spricht, der — selbst Meister seines Fachgebietes — auch den Forschungsergebnissen anderer Schulen den Platz im Aufbau der chemischen Morphologie zuzuweisen vermag, so daß eine geschlossene Darstellung zustande kommt.

Dem Leser kommt zum Bewußtsein, wie ersprießlich und in vielen Fällen notwendig morphologische Betrachtungsweise als Forschungsmethode ist, und daß morphologische Zusammenhänge zwischen Erscheinungen bestehen, die aus verschiedenartigster Problemstellung heraus aufgefunden wurden. So werden Isomorphismus, Impfverwandtschaft, Topochemie, Genotypie Komplex-Isomerie und viele andere Erscheinungen morphologisch diskutiert.

Das Buch wird dazu beitragen, bei Chemikern und Kolloidforschern das gestalthafte Auffassen chemisch-physikalischer Phänomene zu fördern. Dem echten Chemiker liegt ja gestalthaftes Denken im Blut, er entfernt sich nur ungern davon und meist nur dann, wenn er einsieht, daß durch morphologisches Denken allein das erstrebte Ziel nicht zu erreichen ist. Allerdings müssen wir in vielen Fällen froh sein, wenigstens eine Rechenmethodik zu haben, die uns erlaubt, Erscheinungen der stofflichen Welt vorauszusehen oder in Zusammenhang miteinander zu bringen. Daß aber „die Lehre vom Stoff morphologischer Betrachtungsweise wesensmäßig entgegenkommen sollte", ist eine Erwartung, die der Autor mit Recht an die Spitze seiner Ausführungen stellt.

Möge das gut ausgestattete Buch die Aufnahme finden, die es dank seines Inhalts und seiner Abfassung verdient. Eduard Hertel (Danzig).

Grundriß der Chemischen Technik. Ein Lehrbuch für Studierende der Chemie und des Ingenieurfaches, ein Übersichtsbuch für Chemiker und Ingenieure im Beruf. Von Prof. Dr. F. A. Henglein-Karlsruhe i. B. 2., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. 616 Seiten, mit 349 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Chemie G. m. b. H.) Preis geb. RM 28.—.

Knapp 4 Jahre nach der 1. Auflage, die weiten Beifall gefunden hat, muß der bekannte Verfasser bereits die 2. Auflage seines „Grundriß der Chemischen Technik" erscheinen lassen. Der vom Verfasser gewählte Weg, ein didaktisches Gleichgewicht zwischen Theorie und ihrer Anwendung zu geben, war also anscheinend glücklich. Der Umfang ist gegenüber der 1. Auflage um 146 Seiten vermehrt und die Zahl der Abbildungen um 96. Dies zeigt, daß der beschreibende Inhalt bedeutend erweitert worden ist. Er bietet somit in seiner vorliegenden Form einen von modernsten Gesichtspunkten getragenen Überblick über die in der heutigen chemischen Technik angewandten Verfahren unter besonderer Betonung der hierbei benutzten Apparaturen.

Für den Kolloidchemiker wird besonders interessieren, daß in einem Lehrbuch der chemischen Technik bereits eingehend die neuesten Arbeiten über die Chemie der hochmolekularen Stoffe besprochen werden. Auch sonst zeigt das neue Lehrbuch, wovon sich der Berichterstatter durch Stichproben überzeugt hat, stets den letzten Stand der Technik. Daran können auch einige Abweichungen von den in der Technik herrschenden Auffassungen nichts ändern. So werden beispielsweise entgegen dem Bericht zur Herstellung von elektrischen Glühlampen heute nurmehr Drähte aus Wolfram benutzt, da gerade das den Kolloidchemiker interessierende Paste-Verfahren nach Kužel zur Herstellung von Glühfäden seit Jahrzehnten verlassen ist, der Kobaltgehalt von Widia ist geringer als angegeben u. a. Sehr zu begrüßen ist, daß in einzelnen Abschnitten die Angaben zusammenhängender Buchliteratur vorgestellt wird. Bei der photochemischen Industrie aber nur auf die Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung Agfa zu verweisen, erscheint bei voller Würdigung dieser Forschungsstätte und der wissenschaftlichen Bedeutung ihres Leiters doch zu eng, da nur Sonderfragen in diesen Veröffentlichungen behandelt werden. Ein Verweis auf das vielbändige Handbuch Josef Maria Eders, das in moderner Bearbeitung vorliegt, wäre hier am Platze gewesen. Die gemeinsame Behandlung von Nitroseide, Kupferseide, Viskoseseide und Azetatseide erscheint dem Berichterstatter doch etwas gewagt, da die Herstellungs-Verfahren und die Gesichtspunkte, die zu deren Ausarbeitung geführt haben, doch zu verschieden sind. Dagegen ist sehr zu begrüßen, daß bereits einige kurze Andeutungen über die Herstellung von Zellwolle, Kaseinwolle und über die Herstellung vollsynthetischer Kunstfasern gemacht werden.

Es würde zu weit führen, bei der Fülle des Gebotenen über weitere Einzelheiten zu berichten. Es ist jedenfalls sehr erfreulich und kann Verfasser und Verlag mit Stolz erfüllen, daß dieses modernste Werk der chemischen Technik trotz der Kriegszeit in erweiterter Auflage herausgegeben wird.

Reitstötter (Berlin).

Wolken und Gewitter. Von Prof. Dr. Karl Kähler-Potsdam. 158 Seiten, mit 26 Abbildungen. (Leipzig 1941, Joh. Ambr. Barth.) Preis brosch. RM 12.—.

Dieser erste Band der neuen Buchfolge „Geophysik—Meteorologie—Astronomie" ist sehr geeignet, Vertrauen auf dieses Unternehmen zu setzen. Er ist ein Beispiel dafür, daß zur Leichtversändlichkeit nicht viele Worte notwendig sind. Die Bilder geben das Wichtigste aus einem Wolkenatlas, der jetzt für Viele Bedeutung hat.

Der Abschnitt über Wolkenbildung bringt viel über Kolloidchemie. Die Unklarheit über die Natur der Kondensationskerne wird zugegeben. Der hygroskopische Zustand dieser Tröpfchenbildner sei aber gesichert. Die eisbildenden Sublimationskerne seien immer feste Stoffe. Der geschichtete Aufbau mancher Hagelkörner wird auf ein wiederholtes Auf- und Absteigen zurückgeführt.

Nach der Begründung der verschiedenen Wolkenformen werden auch die künstlichen Wolken behan-

delt. Für die Entstehung der Gewitterelektrizität werden verantwortlich gemacht: die Elektrisierung durch die Sonne, die Adsorption von Ionen durch die Niederschläge, die Elektrisierung beim Verdampfen und bei der Kondensation, dann aber besonders auch die Wasserfallelektrizität, welche P. Lenard gerade vor einem halben Jahrhundert entdeckte.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Wetter und Gesundheit. Teil I: Die Reaktionszeitbestimmung als Testmethode zur Feststellung von Einflüssen des Wetters und der Sonnentätigkeit auf den gesunden Menschen. Von Dr. Bernhard Düll. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 54.) 8°. XI, 103 Seiten mit 46 Abbildungen. (Dresden 1941, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 8.50, geb. RM 10.—.

Der Autor, der seit Jahren bekannt ist durch seine zusammen mit seiner Gattin durchgeführten sorgfältigen Erhebungen über durch Vermittlung der Erdatmosphäre erfolgende Einflüsse solarer Vorgänge auf den Menschen, legt hier eine weitere, umfangreiche Untersuchungsreihe vor. Es handelt sich um ca. 10000 Messungen der Reaktionszeit des Menschen auf optische und akustische Reize, die jeweils vermittels einer zu diesem Zwecke konstruierten, sehr sinnreichen Apparatur mit graphischer Registrierung aufgezeichnet wurde. Die Messungen wurden während eines halben Jahres täglich zu den 3 Ablesungszeiten meteorologischer Messungen vorgenommen. Die Auswertung erfolgte dann mit größter Sorgfalt und Selbstkritik durch Mittelbildung und Gegenüberstellung (Korrelation) mit allen geläufigen meteorologischen und geophysikalischen Elementen vermittels der n-Methode. Die Vertrautheit des Verfassers mit modernsten geophysikalischen und solarphysikalischen Fragen, deren klare Darstellung allein schon einen großen Gewinn für den an solchen Problemen interessierten Leser bringt, ermöglichte die Heranziehung aller diesbezüglichen, auch noch wenig bekannter Faktoren. Nach dem Bisherigen scheinen Beeinflussungen der Reaktionszeit durch die „üblichen" meteorologischen Elemente nicht zu erfolgen. Dagegen ergaben sich Änderungstendenzen der Reaktionszeit in Zeiten besonders starker zyklonaler Wettervorgänge über Mitteleuropa (für deren Charakterisierung neue, zweckentsprechende Maßzahlen eingeführt werden), sowie in Zeiten der Neuentstehung gewisser Fleckenherde auf der Sonne. Für das Zustandekommen dieser Einflüsse stellt Verf. dann mit großer Vorsicht und Selbstkritik eine Arbeitshypothese auf; danach führen „atmosphärisch-elektrische Parasiten", deren Entstehung in Iono- und Troposphäre unter den obigen Umständen nachgewiesen ist, zu Verschiebungen im vegetativen Gleichgewicht des Menschen. Bezüglich vieler interessanter Einzelheiten muß im Original nachgelesen werden, das eine Menge bioklimatisch interessanter Fragestellungen aufweist und auch in methodischer Hinsicht wegweisend wirken wird.

de Rudder (Frankfurt a. M.).

Über sogenannte „kosmische" Rhythmen beim Menschen. Von Prof. Dr. B. de Rudder-Frankfurt a. M. 2. neubearbeitete Auflage. 47 Seiten, mit 3 Abbildungen. (Leipzig 1941, Verlag von Georg Thieme.) Preis brosch. RM 1.80.

Einer der führenden Bioklimatologen klärt hier das jetzt so viel behandelte Gebiet auch für Fernerstehende auf: Wird kosmisch gleichgesetzt mit extraterrestrisch, so muß man den Glauben an viele Einflüsse der Sonne und des Mondes auf den Menschen fallen lassen, wenn man hierbei an unmittelbare Einflüsse denkt. Bekanntlich sind sehr große Einflüsse von Sonne und Mond auf den Zustand der Atmosphäre, auf die Gezeiten des Meeres usw. vorhanden. Diese können starke Wirkungen auf den Menschen entfalten. Der Hauptteil des Kosmischen wirkt also erst mittelbar, also terrestrisch auf den Menschen. Auch dem Wort Rhythmen hätten Anführungszeichen beigegeben werden können. Denn in vielen Fällen ist die zeitliche Aufeinanderfolge nicht so, daß man von echtem Rhythmus sprechen kann. Starke Beziehungen zwischen Vorgängen im Kosmischen und im Menschen werden anerkannt. Aber zwischen Beides muß man als Mittler Terrestrisches legen. R. E. Liegang (Frankfurt a. M.).

Agrikulturchemie. Teil c: Humus und Humusdüngung. Von Prof. Dr. Fritz Scheffer. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer. Neue Folge, Heft 35.) Lex. 8°. VII, 191 Seiten mit 12 Abbildungen und 54 Tabellen. (Stuttgart 1941, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 13.10.

Das vorliegende Buch leidet ohne Schuld des Verfassers an den heut bestehenden Schwierigkeiten im deutschen, wissenschaftlichen Verlage, die eine Folge des Krieges sind und über die zu sprechen sich erübrigt. Es wollte dem fortgeschrittenen Studenten und auch dem Wissenschaftler, dann aber auch dem wissensdurstigen Praktiker jeweils das Nötige bieten, und hat notgedrungen hin und wieder bald den einen, bald den anderen zurückstehen lassen müssen.

Daß unser festgefügtes Wissen auf dem Gebiete der Humusstoffe bislang leider erst recht gering ist, geht unter anderem auch aus dem ersten Hauptteil des Buches ausreichend hervor (u. a. S. 11, 15, 21, 22, 28 usw.). Da nun aber schon die Grundstoffe „nie einheitliche Substanzen, sondern nur verschiedene, ganz roh charakterisierte Stoffgruppen" (vgl. S. 35) sind, so mag der das Buch zu dauernder Wissensbereicherung heranziehende landwirtschaftliche Praktiker nicht wenige Angaben (S. 50, 51, besonders z. B. auch die Unterscheidung in Nähr- und Dauerhumus, S. 52—64) für fest gewonnene Wahrheit halten, wie dies bereits von K. Beinert in diesen Tagen (Mitteilg. f. d. Landwirtsch. 56, H. 47, 919, 1941) erfolgt ist, während es sich doch zunächst nur um gewiß vielfach nützlich verwendbare Arbeitshypothesen handelt. Die Darlegungen über Entstehung des Humus und Bestandteile der Huminstoffe in Abschnitt I und II sowie über Bestimmung des Humuskörpers in Abschnitt IV wiederum werden bei dem Wissenschaftler manchen Wunsch nach eingehenderer Darstellung und Vergleich mit abweichenden Ansichten übrig lassen. — Der zweite Hauptteil über die Humusdüngemittel leidet für beide Arten von Lesern durch stärkere Zurückstellung der arbeitstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkte, wie auch zum Teil des Auslandsschrifttums, was wieder im letzten Fall durch die Zeitschwierigkeiten seine Erklärung findet. — Möge es bald möglich sein, in einer Neubearbeitung allen Wünschen und Bedürfnissen möglichst in zwei besonderen Darbietungen zu entsprechen.

Ehrenberg (Breslau).

Getreidestroh als Rohstoff zur Herstellung von Papier- und Kunstfaserzellstoffen. Von G. Jayme und Mitarbeitern-Darmstadt. 30 Seiten mit 8 Abbildungen. (Berlin 1941, Otto Elsner.) Ohne Preisangabe.

Schon 1765 hatte Schäffer den alkalischen Aufschluß von Stroh versucht. Als 1853 das gleiche bei Holz gelang, trat die Verwendung von Stroh stark in den Hintergrund. Besonders die Kunstfaserindustrie richtet jetzt ihre Aufmerksamkeit auf die Verbesserungen des Strohaufschlusses. Im Anschluß an chemische und mikroskopische Untersuchungen des Strohs sind solche in der Technischen Hochschule zu Darmstadt erzielt worden. Auch Aufschlüsse mit Sulfit oder Säuren erwiesen sich als brauchbar. Die Faserlänge der Ausgangsstoffe war natürlich von Einfluß auf die erzielbaren Festigkeiten. Aber bedeutsamer sind doch die chemische Zusammensetzung (Lignin- und Pentosangehalt), das durch Aufschluß, die Bleiche und Trocknung beeinflußte Mizellargefüge der Zellulose und das durch die Wechselwirkung dieser Faktoren bestimmte Hydratationsvermögen und die Fibrillierbarkeit.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Haltbarmachung von Lebensmitteln. Von Prof. Dr.-Ing. et phil. Willibald Diemair-Frankfurt a. M. VIII und 547 Seiten, mit 137 Abbildungen. (Stuttgart 1941, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 35.—, geb. RM 37.50.

Der Verfasser behandelt in umfassender Weise die Zusammensetzung und die Beschaffenheit der Lebensmittel tierischen und pflanzlichen Ursprungs, die biochemischen und biologischen Veränderungen, denen die Lebensmittel während der Aufbewahrung ausgesetzt sind und gibt anschließend eine umfassende Darstellung der verschiedenen Haltbarmachungsmethoden. Es werden nicht nur die physikalischen und chemischen Verfahren nach den neuesten Erkenntnissen sehr eingehend behandelt, sondern auch die Probleme, die sich durch die Anwendung von Lichtstrahlen, Verpackungs- und Umhüllungsstoffe auf dem Gebiet der Haltbarmachung der Nahrungsmittel ergeben, gewürdigt.

Die Ausführungen stützen sich auf tiefgründige lebensmittelchemische Forschung und langjährige praktische Studien auf dem Gebiete neuzeitlicher Haltbarmachung.

Das Buch ist nicht nur in der heutigen Zeit, in der der Sicherstellung der Volksernährung und dem Kampf gegen den Verderb besondere Bedeutung zukommen, ein wertvoller Wegweiser für den Lebensmittelchemiker, und für alle die Stellen, die verantwortlich in Haltbarmachungsfragen und lebensmittelchemischer und -technischer Richtung mitzuarbeiten haben, sondern es ist die erste, wissenschaftliche „Warenkunde" und „Lagerungskunde".

Dem Werk, auch ausgestattet mit zahlreichen Bildern, technischen Zeichungen, Tabellen und einer ausführlichen Schrifttumsangabe, kann nur weiteste Verbreitung gewünscht werden.

Ziegelmayer (Berlin).

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann und Prof. Dr. Karl Myrbäck. Lieferung 10. Seiten 3323—3388 nebst Titeleien für Band I—IV. (Leipzig 1941, Georg Thieme.) Preis geh. RM 8.—.

Das hierin enthaltene Schrifttumsverzeichnis bringt nochmals die große Reichhaltigkeit des Werkes in Erinnerung. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Jahrbuch Heyden 1940. (Ausgabe 12.) Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden. 231 Seiten, mit 50, zum Teil farbigen Abbildungen.

Neben dem üblichen Bericht über die Veröffentlichungen von Ärzten über das klinische Verhalten einer größeren Reihe von kolloiden Heilmitteln enthält der Jahrgang einen größeren Aufsatz von Richard Müller über den „kolloiden Schwefel in der Dermatologie", der weit mehr bringt, als die Überschrift verspricht. Gleich die erste der vielen ganzseitigen Abbildungen macht dem Arzt eine Benetzungserscheinung sinnfällig: Die glatte Gans ist struppig geworden, weil dem Wasser eine geringe Menge eines Netzmittels zugegeben worden war. Noch auffälliger ist das spätere Bild, das die Gans in einem solchen Bad fast untersinken läßt, weil ihre Federn nun mit Wasser durchtränkt werden. Die Brücke zum Hauptthema lautet: Kolloider Schwefel für therapeutische Zwecke muß benetzbar sein.

Die hohe Umsetzungsfähigkeit der Stoffe bei kolloider Verteilung wird gekennzeichnet durch eine Farbentafel, welche das Nichtrosten eines verchromten Eßbestecks zeigt, während das rote Chromsol durch den Luftsauerstoff rasch zu einem grünen oxydiert wird. Sehr anschaulich sind auch die beträchtlichen Ostwald-Reifungen des kolloiden Schwefels in Salbengrundlagen. Es war eine wichtige technische Aufgabe, diese Dispersitätsverminderung bei den Schwefelpudern zu verhindern.

Im dermatologischen Teil behandelt Müller die „keratolytische" Wirkung, die Unna'sche Reduktionstheorie und ihre Einwände, die Resorption der Schwefelverbindungen und die des Schwefels aus verschiedenen Medien durch die Haut, die Unterschiede im Verhalten der gesunden und kranken Haut, ferner die Prüfung der Brauchbarkeit der verschiedenen Schwefelpräparate, wobei Abbildung 38 eine Brücke zum Gänse-Versuch zeigt.

Diese Abbildungen sind so lehrreich, daß es v. Heyden leicht fallen würde, ein „Bilderbuch der Kolloidchemie" aus dem schon vorhandenen Schatz zusammenzustellen. Es würde auch die Kolloidchemie zu einer „leichtverständlichen Wissenschaft', machen. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Theophrast von Hohenheim, Paracelsus. Von Prof. Dr. F. Lejeune-Wien. Herausgegeben in Zusammenarbeit mit dem Reichsamt Deutsches Volksbildungswerk der NS.-Gemeinschaft Kraft durch Freude. 60 Seiten, mit 8 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Hermann Hillger.) Preis brosch. RM 1.20.

In allgemeinverständlicher Weise führt uns Lejeune den deutschen Mann, Arzt und Gelehrten Paracelsus vor, der nicht nur seinem Volke, sondern der gesamten Welt zum Führer in eine neue Zeit wissenschaftlichen Denkens und Handelns geworden ist. Der Darstellung seines Lebensweges folgt seine Charakterisierung mit Hervorhebung der Bedeutung Paracelsus als Arzt und Forscher. Mehrere Abbildungen illustrieren den flüssig geschriebenen Text.

Ed. Stadler (Plauen).

Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung. XIV. Tagung. (Bad Nauheim, 17. bis 18. April 1941.) Herausgegeben von Prof. Dr. Eb. Koch, Gießen-Bad Nauheim. 8°. XXXII und 332 Seiten mit 170 Abbildungen. (Dresden 1941, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 15.—

„Die Grundlage alles Lebensgeschehens ist die Umsetzung hochmolekularer, energiereicher Stoffe in energieärmere Endprodukte." — Damit eröffnete H. Rein die Tagung, in der die Beziehungen von Kreislauf und Stoffwechsel von zwölf Forschern behandelt wurden. Was der Physiologe hier kurz von der Wirkung verschiedener Abbauprodukte auf den Kreislauf andeutet, das wird breit ergänzt durch den Pharmakologen H. Druckrey: Nur der Ruhestoffwechsel führt (hauptsächlich) zu dem energiearmen und leicht diffundierenden CO_2 und Harnstoff. Bei der Funktion und nach Schädigung der Gewebe ist die Oxydation nicht so weitgehend. Die hier auftretenden Spaltprodukte (Milchsäure usw. aus Kohlehydraten, Histamin usw. aus Eiweißen) diffundieren schlechter und haben erhebliche Wirkungen auf die Durchlässigkeit der Gefäßwandungen. Während letztere für die Physiologen gewöhnlich die natürliche Grenze für den Kreislauf darstellen, betont Druckrey ihre Siebnatur: Unter physiologischen Verhältnissen geht der Kreislauf des Echtgelösten bis tief ins umgebende Gewebe hinein. Und bekanntlich können Verhältnisse eintreten, unter denen auch für Kolloidgelöstes die Begrenzung wegfällt. Sehr beachtenswert ist es, daß Druckrey die Bedeutung des gewöhnlichen osmotischen Druckes sehr viel stärker betont, als es seit der Einführung der Begriffe kolloidosmotischer und Quellungsdruck in der Kolloidbiologie üblich war. Dieser Druck wird von den Produkten der unvollständigen Verbrennung ausgeübt. [Bei CO_2 und Harnstoff brauchte wohl nicht auf die geringe Dissoziation hingewiesen werden. Innerhalb der Zellen werden auch sie anfangs osmotisch wirksam sein. Aber dann ist die Membran für sie zu durchlässig.] Damit wird auch für die Ödemtheorie die Ansicht von M. H. Fischer abzulehnen versucht und wieder eine osmotische Deutung dafür eingesetzt. Es heißt, Aufhebung des physiologischen Gefälles vom Gewebe zur venösen Kapillare erzeuge das Ödem. Dabei kann die Frage nicht unterdrückt werden, ob nicht vielleicht das Ödem nicht die Folge, sondern die Ursache des verminderten Rückstroms vom Gewebe zur venösen Kapillare sei. Auch auf vielen andern Teilgebieten bringt Druckrey Probleme wieder zum Rollen. Indem er selber hervorhebt, daß manches noch ungeklärt sei, gibt er dem Kolloidchemiker wertvolle Anregungen. — Die Beachtung der anderen Abhandlungen wird diese Arbeit erleichtern.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.)

Medizin, Chemie und Krebs. I. Teil: Die Geschlechtlichkeiten und ihre Auswirkungen. Wertung, Zielweisung, Arbeitsprogramm. Von Dr. Hans Truttwin. 8°. VIII, 164 Seiten mit 70 teils farbigen Abbildungen. (Wien 1942, Verlag Wilhelm Maudrich.) Preis geb. RM 15.—.

Der vorliegende Band ist nur der 1. Teil des in Aussicht genommenen Gesamtwerkes und soll die Beziehungen der „Geschlechtsanlage" zum Krebs darstellen, was vom Autor selbst als Neuland bezeichnet wird. Er geht dabei von der Vorstellung aus, daß es 4 Geschlechtlichkeiten gibt, die Amphobiose und die Gonadohormonosexualität oder Geschlechtszellengeschlechtlichkeit (G.G.). Erstere teilt sich in das Männlichkeitsprinzip (Androbiose) und das Weiblichkeitsprinzip (Gynobiose) und es wird jedem Mann und jeder Frau ein gewisser Anteil von beiden zugeschrieben. Ebenso soll jeder Organismus sowohl männliches wie weibliches G.G. enthalten. Indem diese Anteile willkürlich festgelegt und auf einem Koordinatensystem dargestellt werden, entstehen „graphische Funktionsbilder der 4 Geschlechtlichkeitsäußerungen im gesunden und kranken Körper".

Diese neuartige und bisher in keiner Weise begründete Darstellungsweise soll durch wahllos zusammengestellte Literaturzitate gestützt und durch mathematikartige Behandlung erhärtet werden. Die Gedankengänge sind aber fast rein spekulativ, obschon im Vorwort hiervor besonders gewarnt wird. Sätze wie „das Zytoplasma, das edelste, komplizierteste chemische Gefüge der Welt" oder „in den weiteren Ausführungen aber werden wir uns in logischem Aufbau zur Klarheit immer mehr durchringen" und „Wie der Teer das komplizierteste Gemenge ist, das die organische Chemie kennt ... so ist also das Serum das komplizierteste Gemenge der biologischen Chemie: Serum ist der Summenstoff" sind Schlagworte, die die Forschung um keinen Schritt weiter bringen. Davon abgesehen enthält das Buch auch zahlreiche unverständliche Thesen: Z. B. „Das Prinzip des Sauren ist das Männliche, das Prinzip des Basischen ist das Weibliche. Wasserstoff also entspricht dem ‚Männlichen', Sauerstoff dem ‚Weiblichen'." „Die Ätiologie dieser Krankheit (Krebs) ... ist ein Problem des Unreifen, Unfertigen, der Ungesättigheit im weitesten Sinne, eines Mankos in der vollkommen harmonisch spielenden Amphoterität, die Krebsfreiheit bedingt." Im IV. Kapitel: „Das beachtenswerte Brom" finden sich folgende Absätze: „Größtes Interesse erheischen im Anschauungsbereich vorliegender Arbeit nun jene Stoffe, die amphoter, also wechselseitig, wirken können und da ist es das elementare Brom, das besonders beachtenswert erscheint. AP 28. Chemisch übernimmt es einerseits die Funktion des Wasserstoffs, indem es sowohl reduzierend als auch sich anlagernd sich betätigen kann; andererseits wirkt es wie Sauerstoff, d. h. oxydierend ...."

Es scheint also vorausgesetzt, daß das Brom im Körper als Element frei vorkommt! Das Buch schließt mit einem Arbeitsprogramm von einigen Dutzend Punkten, die zum größten Teil naive Vorschläge darstellen, die die Krebsforschung nicht fördern können. Im ganzen besitzt das Buch, wissenschaftlich gesehen, keinen Wert und kann auch in der Hand des Laien nur falsche Vorstellungen erwecken.

K. Hinsberg (Berlin).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.